

**Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Zdeněk Nymša

Perspektivy využití energosádrovce a přírodního sádrovce v České republice

Perspectives of flue-gas desulphurisation gypsum and rock gypsum in the Czech Republic

Bakalářská práce

Vedoucí práce/Školitel: prof. Mgr. Richard Přikryl, Dr.

Praha, 2020

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání stejného nebo jiného akademického titulu.

V Praze 12. 8. 2020

Podpis

Poděkování: Rád bych poděkoval především svému školiteli prof. Mgr. Richardu Přikrylovi, Dr. za poskytnutá data, materiály, a především za jeho cenné rady a trpělivost. Děkuji také své rodině za jejich podporu a trpělivost po celou dobu studia.

Abstrakt

Energosádrovec jako jeden z vedlejších energetických produktů je nejvíce využívaným typem syntetického sádrovce. V řadě aplikací je schopen plnohodnotně nahradit přírodní sádrovec (např. při výrobě sádrokartonových výrobků nebo jako regulátor tuhnutí cementu). Výroba a využití energosádrovce přímo souvisí s výrobou elektrické energie v tepelných elektrárnách. Energosádrovec se začal uplatňovat od 70. let minulého století, nejprve v USA, Japonsku a západní Evropě, postupně (od 90. let 20. st. také ve střední Evropě) a v posledních desetiletích i řadě dalších zemí včetně Číny a Indie. Budoucnost energosádrovce závisí na vývoji v oblasti energetiky. Pro země, které byly v minulosti průkopníky výroby energosádrovce a jeho využití, se předpokládá poměrně rychlý ústup od uhelné energetiky, a tudíž i snížení či úplné zastavení výroby energosádrovce. Tento trend se s určitým zpožděním projeví i v České republice a bude třeba se na něj připravit. V této práci jsou diskutovány různé možnosti, včetně nutnosti výzkumu možnosti dlouhodobého skladování energosádrovce, aby mohl být využíván i v následujících desetiletích. Vedle toho je kladen důraz i na nutnost zachovat těžbu přírodního sádrovce, který v delším časovém horizontu může nahradit energosádrovec.

Abstract

Flue gas desulphurisation (FGD) gypsum makes one of the so-called coal combustion by-products. FGD gypsum is the mostly used type of synthetic gypsum. In many applications, it can fully substitute natural rock gypsum (e.g. in wallboard production or as setting retarder in cement industry). Production and usage of FGD gypsum is directly connected with electricity generation based on coal combustion. In a broad scale, FGD gypsum appeared in Japan, USA, and Western Europe in 1970s-1980s, a bit later (in 1990s) also in Central Europe. During recent decades, the technology quickly spreads in Asia (China, India, etc.) as well. Ironically, the countries which used FGD gypsum technology as the first, will be probably also the first one which will cease the technology due to demise from energy generation in coal power stations. With a certain delay, similar trend is expected in the Czech Republic as well. Based on this presumption, this BSc. thesis discusses various scenarios, including possibility of long-term deposition of FGD gypsum in order to allow its usage over longer period in the future. Besides this, the thesis also strengthens the importance of natural gypsum, which will replace FGD gypsum in the future.

OBSAH

1. Úvod	1
2. Sádrovec a jeho využití	2
2.1. Přírodní sádrovec	2
2.1.1. Základní vlastnosti a mineralogické vymezení	2
2.1.2. Vznik sádrovce a genetické typy ložisek	2
2.1.3. Těžba	3
2.1.4. Zpracování a kvalita suroviny	4
2.1.5. Využití přírodního sádrovce a z něj vyrobené sádry	5
2.1.6. Významná světová ložiska a produkční oblasti	5
2.1.7. Světový těžba a spotřeba	6
2.1.8. Přírodní sádrovec v České republice	7
2.2. Syntetický sádrovec	9
3. Energosádrovec	11
3.1. Základní charakteristika	11
3.2. Historie	11
3.3. Technologie odsíření a způsoby výroby energosádrovce	13
4. Diskuse	17
4.1. Energosádrovec jako náhradní surovina za přírodní sádrovec ve stavebnictví	17
4.2. Možnosti využití energosádrovce v zemědělství	19
4.3. Energosádrovec jako zdroj dalších surovin	20
4.3. Budoucnost energosádrovce	20
5. Závěr	23
6. Literatura	24

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Cyklus přeměn sádrovce na anhydrit během diagenese (převzato z Murraye 1964).

Obr. 2. Závislost mezi spotřebou sádrovce a ekonomickými cykly v USA (převzato z Cranglea 2018).

Obr. 3. Pozice ložisek sádrovce v oblasti opavské pánve (převzato z Mátla 1983). Vysvětlivky: 1 = velká ložiska těžená od roku 1963; 2 = středně velká ložiska opuštěná v roce 1965; 3 = velká ložiska netěžená; 4 = izolinie báze sádrovcového horizontu 200 m n. m. v prostoru kobeřické elevace; 5 = situace průzkumných vrtů, sádrovcový horizont (hloubka od – do), podloží terciéru (hloubka v m); 6 = osy depresí, elevací, poklesy kulmského podloží pánve; 7 = známé části sádrovcového horizontu těžitelné povrchově; 8 = linie Hlučín – Bohumín, hranice sedimentů produktivního badenu.

Obr. 4. Geologický řez opavskou pánví (převzato z Mátla 1983). Vysvětlivky: 1 = kvarterní šterky, písky a hlíny; 2-5 = miocén (baden): 2 = jíly písčité a vápnité (kosovien, subzóna bolivino-buliminová); 3 = sádrovcový horizont (wieliczkień, zóna aglutinujících foraminifer); 4 = bazální šterky a písčité jíly (moravien); 5 = výlevy nefelinického bazanitu, tufy, tufity (moravien); 6 = kulmské břidlice a droby (visé – kyjovické vrstvy).

Obr. 5. Geologický řez předpolím západní těžební stěny ložiska sádrovce Kobeřice (převzato z Mátla 1983). Vysvětlivky: 1 = hlíny a sprašové hlíny; 2 = písky a šterky; 3 = bituminózní jíly; 4 = jíly v nadloží sádrovce; 5 = sádrovec s jilem; 6 = „blokový“ sádrovcový horizont; 7 = bazální sádrovec; 8 = čediče, čedičové tufy a tufity; 9 = zkrasovělé části ložisek.

Obr. 6. Vývoj těžby přírodního sádrovce v České republice (resp. ČSR před r. 1990) od poloviny 60. let 20. st. (grafika R. Příkryl na základě dat z Mátla 1983, Surovinových bilancí a statistických ročenek ČGS).

Obr. 7. Vývoj emisí SO₂ ve světě podle primárních zdrojů (vlevo) a sektorů (převzato z Smithe et al. 2011).

Obr. 8. Dobový snímek (30. léta 20. st.) zobrazující britskou tepelnou elektrárnu Battersea, která jako jedna z prvních využila technologii odsiřování kouřových zplodin a výrobu energosádrovce (převzato z Bionda a Martena 1977). Tato elektrárna dodávala přes 20 % energetické spotřeby Londýna.

Obr. 9. Nárůst odsiřených kapacit (kumulativní data dle vyrobené energie) od počátku 70. let. 20. století (dle Taylora et al. 2005).

Obr. 10. Procesní schéma získávání energosádrovce pomocí „mokrý“ vypírky kouřových zplodin (převzato z Córdoby 2015).

Obr. 11. Procesní schéma získávání energosádrovce pomocí „suchý“ vypírky kouřových zplodin (převzato z Córdoby 2015).

Obr. 12. Materiálové toky (produkce a využití) vedlejších energetických produktů v České republice v roce 2017 (převzato ze Sokola et al. 2018b).

Obr. 13. Habitus krystalů energosádrovce dle rychlosti odvodnění (převzato z Hansena a Kiila 2012).

Obr. 14. Zrnitostní křivky energosádrovce dle rychlosti odvodnění (převzato z Hansena a Kiila 2012).

Obr. 15. Příklad zrnitostních křivek různých typů syntetického sádrovce (převzato z Tahy et al. 1995).

Obr. 16. Příklad opožděného bobtnání různých typů energosádrovce z důvodu tvorby ettringitu (převzato z Bingham et al. 2005).

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Srovnání vybraných vlastností sádrovce a dalších forem síranu vápenatého (upraveno dle Deera et al. 1992).

Tab. 2. Vybrané kvalitativní požadavky na přírodní sádrovec dle ČSN 72 1206 (1973) (převzato z Poláka 1965 a upraveno).

Tab. 3. Vybrané tepelné elektrárny v ČR, u nichž došlo k instalaci odsiřovacích zařízení koncem 90. let 20. st. (převzato z Vejvody et al. 1998).

Tab. 4. Obecný přehled požadavků na energosádrovec od různých výrobců v USA (Rosenberg 1986).

Tab. 5. Vlastnosti a požadavky na kvalitu energosádrovce v Japonsku (Rosenberg 1986).

Tab. 6. Prognóza produkce energosádrovce v Evropě (EU 15) do budoucna podle dvou studií: (1) Prognos-Report: „Supply of Gypsum to industry in the context of energy turnaround in Europe, Ashtrans Europe 2014, Berlin, (2) European Commission: “EU Trends to 2050 – EU-Reference Scenario” (2013). Produkce je udávána v milionech tun za rok (údaje převzaty z Demmicha 2015).

Tab. 7. Prognóza produkce energosádrovce v Německu do budoucna podle dvou studií. 1) BMU Lead study 2012, 2) BMWI Energy Reference Prognosis 2014. Produkce je udávána v milionech tun za rok (údaje převzaty z Demmicha 2015).

1. Úvod

Sádrovec je jednou z důležitých nerostných surovin; zároveň patří k přírodním materiálům, které lidé využívají v největších objemech. Současná roční těžba přírodního sádrovce přesahuje 140 mil. t (U.S. Geological Survey 2020). Sádrovec i sádru lidé využívají odpradávná, první doklady jsou známy již ze starověkého Egypta (např. Wright 2005) či Mezopotámie (Levey 1958). V minulosti byl horninový sádrovec používán jako stavební hmota např. na území dnešního Španělska (La Spina a Grau Giménez 2020). V současnosti nalézá sádrovec největší uplatnění v oblasti výroby stavebních hmot, zejména pro prefabrikované výrobky (sádrokarton apod.), dále jako přídavek při výrobě cementu a pro stavební sádru a výrobky z ní (Sharpe a Cork 2006). Kromě stavebnictví se sádrovec využívá v zemědělství či sklárství (např. Keibel 1994).

Přibližně do 70. let minulého století byla veškerá sádra získávána pálením (přesněji částečným odvodněním při zvýšené teplotě) přírodního sádrovce. Během posledních třech desetiletí 20. st. došlo ve vyspělých zemích k postupnému odsíření většiny tepelných elektráren a z odpadního sádrovce (tzv. „energósádrovec“, v angličtině flue-gas desulphurization (FGD) gypsum), vznikajícího při tomto procesu, se často stal využitelný vedlejší produkt (obecně je řazen do skupiny tzv. „vedlejších energetických produktů“, Sokol et al. 2018a,b; v angličtině coal combustion products, Kalyoncu 2000), který v mnoha zemích vedl k výraznému poklesu těžby přírodního sádrovce. Například v USA tvoří energósádrovec přibližně 45 % veškerého využívaného sádrovce (U.S. Geological Survey 2020). Nejinak tomu bylo i v České republice, kde byly odsířovací jednotky instalovány v druhé polovině 90. let 20. st. Část uměle vzniklého sádrovce začala být průmyslově využívána při výrobě cementu a v nově postavených továrnách na sádrokartonové výrobky; zároveň došlo k výraznému omezení těžby přírodního sádrovce z ložisek v moravském Slezsku.

Energósádrovec má přes řadu příznivých vlastností také některé nevýhody. Jeho produkce vyžaduje využívání dalších přírodních zdrojů – v případě vápenné technologie vypírky kouřových plynů nutnost těžby vápenců vhodných na výpal vápna. Dalším nepříznivým faktorem je dosud nevyřešená problematika dlouhodobého skladování sypké hmoty energósádrovce; proto je větší část produkce zavážena do vytěžených prostor hnědouhelných dolů, kde se stává součástí rekultivačních vrstev bez možnosti jiného budoucího využití. Třetím problematickým faktorem je otázka dlouhodobé stability produkce energósádrovce s ohledem na plánovaný útlum až zastavení využití fosilních paliv v energetice řady zemí. Uzavření tepelných elektráren a odstavení jejich odsířovacích jednotek nutně povede k nutnosti najít náhradní zdroje sádrovce pro ta průmyslová využití, kde sádrovec nelze nahradit jinými materiály. To se týká zejména využití sádrovce v cementářském průmyslu (Harben 2002, Hamm et al. 2004). V případě nemožnosti využít syntetický sádrovec, vzniklého při jiných průmyslových výrobcích (např. „fosfosádrovec“, „citrosádrovec“, aj.), nezbude než se vrátit k těžbě přírodního sádrovce.

Česká republika se bude muset v příštích několika málo desetiletích připravit na útlum té části energetiky, závisící na spalování fosilních paliv, zejména domácího hnědého uhlí. S tím bude spojen značný pokles výroby vedlejších energetických produktů včetně energósádrovce, byť určitý objem výroby zůstane zachován ze spaloven a tepláren. Tato bakalářská práce si proto klade za cíl analyzovat současnou situaci s výrobou a využitím energósádrovce v České republice. V práci je rovněž nastolena otázka, zda by mohlo dojít k výraznějšímu navýšení těžby přírodního sádrovce a jeho využití v domácím průmyslu stavebních hmot.

2. Sádrovec a jeho využití

2.1. Přírodní sádrovec

2.1.1. Základní vlastnosti a mineralogické vymezení

Sádrovec – hydratovaný síran vápenatý – je jednou ze třech základních, v přírodě se vyskytujících, chemických forem síranu vápenatého: bezvodého anhydritu a částečně hydratovaného bassanitu (Tab. 1). Z přírodních výskytů těchto tří forem má největší průmyslový význam právě sádrovec. Využití anhydritu je mnohem omezenější. Výskyt bassanitu v přírodních podmínkách je poměrně vzácný.

Tab. 1. Srovnání vybraných vlastností sádrovce a dalších forem síranu vápenatého (upraveno dle Deera et al. 1992).

	sádrovec	bassanit	anhydrit
Chemický vzorec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4
Barva	bezbarvá, další zbarvení závisí na příměsích	bílá	bílá, namodralá, šedá
Krystal. soustava	jednoklonná	jednoklonná	kosočtverečná
Hustota	2,32	2,69-2,76	2,98
Tvrdost	2	neuváděna	3-3½

2.1.2. Vznik sádrovce a genetické typy ložisek

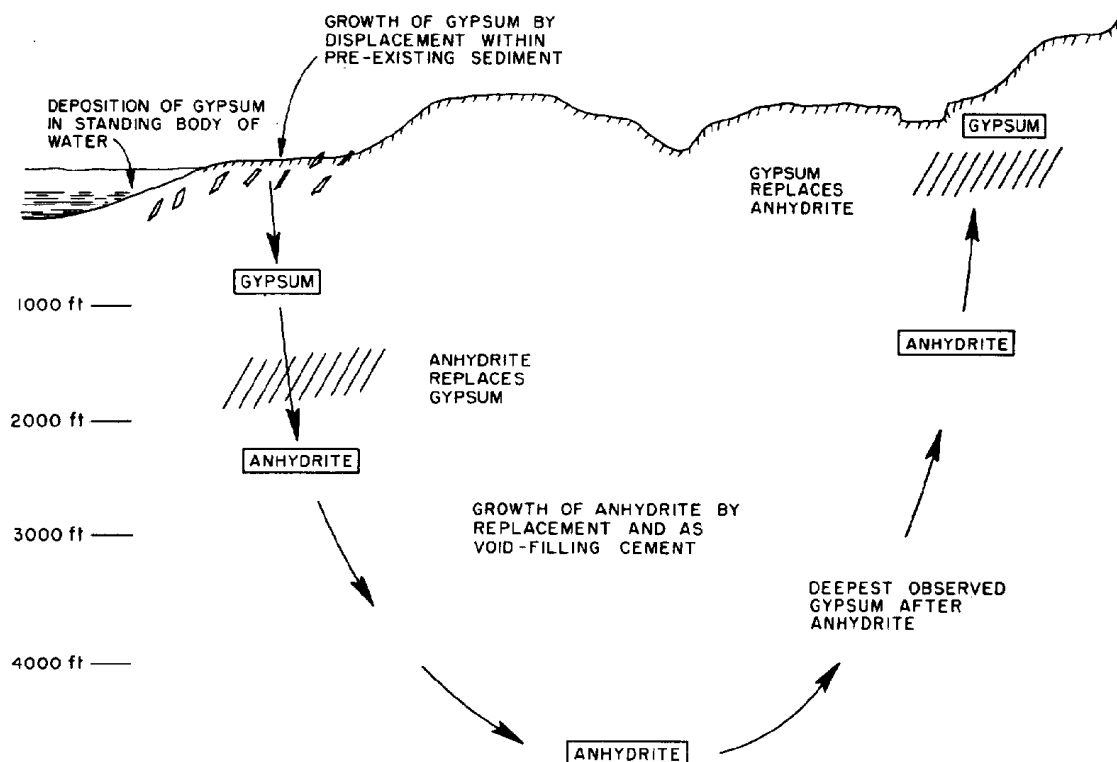
Sádrovec (spolu s anhydritem) je nejrozšířenějším z přírodních sulfátů (Deer et al. 1992), nejčastěji vázaným na polohy chemogenních sedimentů (evaporitů), i když lze rozeznat řadu dílčích genetických typů (Warren 2006). Sádrovec lze nalézt v podobě pěkných krystalů či různě zrnitých forem, které se označují speciálními názvy jako např. alabastr, selenit, mariánské sklo či pouštní růže (Warren 2006). V mocnějších polohách je však přírodní sádrovec doprovázen řadou dalších fází, proto u komerčně těžných ložisek je zřídka dosahováno vysoké chemické čistoty (Sharpe a Cork 2006).

Největší akumulace přírodního sádrovce vznikají vysrážením z přesycených roztoků (solanek, mořské vody) v příbřežních pánvích v podmínkách aridního či semiaridního klimatu (Warren 2006). K vysrážení dochází, když objem původní solanky klesne asi na 2/3 a zároveň nedochází k znovunaplnění sedimentární pánve čerstvou vodou (Sharpe a Cork 2006). Vysrážené soli (polohy evaporitů) vykazují řadu textur, které odrážejí podmínky vzniku (Warren 2006). Takto vzniklá ložiska sádrovce náleží k tzv. zvrstvenému typu primárního sádrovce v mořských pánvích nebo sabkhách (Harben a Kužvart 1996).

Primární evapority podléhají různým změnám. Sekundárně vzniká sádrovec hydratací anhydritu (přitom zvětšuje objem asi o 60 %), a to buď na povrchu anhydritového tělesa, nebo podél tektonických poruch (Conley a Bundy 1958, Billo 1987). U sádrovce dochází během diagenese ve větších hloubkách (Obr. 1) k odvodnění na anhydrit, nicméně může dojít ke zpětné hydrataci na sádrovec (Murray 1964).

Sádrovec je rozpustný ve vodě, čímž dochází ke vzniku krasových jevů. K druhotným typům ložisek sádrovce patří infiltrační ložiska, tvorba povrchových konkrecí, gypsit a sádrovcové písky (Harben a Kužvart 1996). Sádrovec může též vznikat během diagenetických procesů při dolomitizaci karbonátových hornin (Sharpe a Cork 2006).

Sádrovec lze spojit s celou řadou dalších geologických procesů: např. s metasomatickým zatlačováním vápenců síranovými roztoky (Nissenbaum et al. 1977, Kubica 1994) nebo rozkladem sulfidů (Bain 1990, Galdenzi a Maruoka 2003). Sádrovec také vzniká působením sirných sopečných exhalací v kontaktu s vápencí nebo tufy se zvýšeným obsahem vápníku (Keith et al. 1981). V naprosté většině případů se jedná pouze o výskyty bez průmyslového významu.



Obr. 1. Cyklus přeměn sádrovce na anhydrit během diagenese (převzato z Murraye 1964).

Průmyslově těžená ložiska sádrovce mohou být tvořena téměř výlučně sádrovcem, ale mnohem častěji obsahují různé příměsi jako např. vložky vápence, dolomitu, jílu, polohy anhydritu či různých vodorozpustných solí (Sharpe a Cork 2006). Pro některé aplikace jsou cizorodé příměsi nežádoucí.

2.1.3. Těžba

Většina přírodního sádrovce se těží povrchově (Harben a Kužvart 1996). Např. v USA pouze 5 % těžby přírodního sádrovce pochází z podzemních dolů (Sharpe a Cork 2006). Při povrchové těžbě dochází nejprve ke skrytí nevyužitelného nadloží (skrývka). Maximální ekonomická mocnost skrývky by neměla přesáhnout 30 m (Sharpe a Cork 2006), nicméně vždy závisí na aktuální situaci a celkové mocnosti konkrétního ložiska.

Pro vlastní těžbu je uváděna nutnost věnovat zvýšenou péči důkladnému odstranění všech nevyužitelných poloh (nejen v nadloží), jimiž by mohlo dojít ke znečištění suroviny. V případě sádrovce pro stavebnictví či zemědělské účely toho lze dosáhnout volbou vhodných třídících postupů, kdy nežádoucí doprovodné složky tvoří podsítné (Sharpe a Cork 2006).

Povrchová těžba je zpravidla prováděna odvrátáním a clonovými odstřely v těžebních zářezech až 8 m vysokých (Sharpe a Cork 2006). S ohledem na elastické vlastnosti horninového sádrovce a na častou přítomnost různých dutin apod. dochází k nepříliš dobrému rozpojování a fragmentaci (Sharpe a Cork 2006). I kvůli tomu jsou v posledních letech zaváděny různé alternativní dobývací technologie – např. frézování (Sharpe a Cork 2006).

Hlubinná těžba přírodního sádrovce je aplikována při výskytu produkčních vrstev v hloubkách přesahujících 30 m, ale často zasahuje i pod 200 m (Sharpe a Cork 2006). Hlavní dobývací metodou je komora-pilíř s výtěžností 65-80 % (Sharpe a Cork 2006). Vlastní rozpojování suroviny se děje podobně jako při povrchové těžbě.

2.1.4. Zpracování a kvalita suroviny

Vytěžený přírodní sádrovec je nejprve sušen, poté drcen a mlet na požadovanou jemnost zrna, která závisí na dalším použití (Sharpe a Cork 2006). Dalším stupněm zpracování může být výpal – částečné odvodnění na hemihydrát, pokud je zapotřebí sádra.

Ohledně čistoty (tedy obsahu sádrovce a příměsí) přírodního sádrovce je spíše než absolutní čistota důležitější homogenita složení (Sharpe a Cork 2006). V relevantní literatuře se uvádí (Sharpe a Cork 2006), že např. výroba sádrokartonových desek je schopná zpracovat jak tzv. nízko-obsahový sádrovec (kolem 80 % sádrovce), tak vysoce čistý (nad 90 či 95 % sádrovce). Titíž autoři uvádějí, že pro přírodní sádrovec je běžný obsah nečistot v rozmezí 10-15 %, i když existují ložiska s vysoce čistou surovinou (nad 95 % sádrovce) nebo naopak s výrazně znečištěnou (pod 80 % sádrovce). Podle povahy příměsí jsou rozlišovány (Sharpe a Cork 2006):

- nerozpustné či velmi málo rozpustné nečistoty (vápenec, dolomit, anhydrit, jíly, křemité materiály);
- vodorozpustné soli z evaporitů (chloridy: halit, sylvin, ad.; sírany: mirabilit, epsomit, ad.);
- hydratované, ale nerozpustné minerály (např. smektity).

Každá z výše zmíněných nečistot hraje určitou roli ve zpracovatelském procesu. Nerozpustné příměsi snižují pevnost sádry a zvyšují objemovou hmotnost výrobku, což se mimo jiné negativně projevuje na zvýšených přepravních nákladech. V případě křemité hmoty je uváděn nepříznivý vliv na opotřebení drtičů a mlýnů (Sharpe a Cork 2006). Rozpustné fáze ovlivňují vypalovací teplotu, ale též proces tuhnutí sádry. Jejich obsah by neměl přesáhnout 0,02-0,03 % (Sharpe a Cork 2006). Přítomnost smektitů má velký vliv na nasákavost vodou. Sharpe a Cork (2006) uvádějí, že přípustný limitní obsah smektitů se pohybuje mezi 1-2 %.

V podmínkách České republiky (resp. bývalého Československa) byla problematika dobytelnosti ložisek přírodního sádrovce a jeho kvality řešena tzv. kondičními ukazateli (viz Polák 1965) a příslušnou ČSN (ČSN 72 1206 1973). Pro povrchovou těžbu byla požadována minimální mocnost ložiska 10 m (5 m v případě nebilančních zásob), u hlubinné těžby min. 2 m. Pro povrchovou těžbu byl požadován skryvkový poměr 1:1 (u nebilančních ložisek až 2:1) a minimální velikost ložiska 5 mil. t (1 mil. t u nebilančních zásob) (Polák 1965).

V surovině se hodnotil obsah sádrovce a anhydritu, celková vlhkost a kusovost (Tab. 2). Z uvedených kvalitativních požadavků je zřejmé, že v těžené surovině nepřesahoval obsah sádrovce 85-90 %, ale zpravidla byl výrazně nižší. Pokud byl sádrovec používán jako regulátor tuhnutí k cementářskému slínku, nesměl obsahovat příměsi (MgO, alkálie, Cu, Pb, ad.) s negativním vlivem na vlastnosti cementu (Polák 1965).

Tab. 2. Vybrané kvalitativní požadavky na přírodní sádrovec dle ČSN 72 1206 (1973) (převzato z Poláka 1965 a upraveno).

	Upravená surovina	Těžená surovina		
		Výběr	Běžná	
	tř. I	tř. II	tř. III	tř. IV
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ (%)	90	85	70	60
CaSO_4 max. (%)	-	-	15	15
Celková vlhkost (%)	5	10	12	12
Kusovost (cm)	25	25	30	30

2.1.5. Využití přírodního sádrovce a z něj vyrobené sádry

Přírodní sádrovec je cennou nerostnou surovinou, jejíž výhodou je obecná, byť nerovnoměrně rozložená dostupnost v řadě zemí světa. Využití sádrovce ve stavebnictví je známo již ze starověkého Egypta či Řecka, ale materiální doklady pocházejí již z předhistorických období – neolitu (např. Stoops et al. 2017 a citace zde uvedené). Ve starověku byl sádrovec používán jak pro výrobu sádry (používána jako stavební pojivo např. v Egyptě – Wright 2005), tak pro stavění v podobě stavebních bloků (např. minojská Kréta – např. Chlouveraki a Lugli 2009, Grammatikakis et al. 2015). Ve středověkém evropském stavitelství získala proslulost tzv. pařížská sádra (Karni a Karni 1995) – tj. štukatérská sádra získávaná částečným odvodněním sádrovce na sádru (bassanit). I v současném průmyslovém využití je větší část sádrovce pálena na sádru.

V nevypáleném stavu se sádrovec nejčastěji využívá jako přísada při výrobě hydraulických stavebních pojiv – cementu (např. Taylor 1997, Kurdowski 2014). Při konečném mletí se k vypálenému cementářskému slínku přidává přibližně 3 % sádrovce, konkrétní množství však závisí na typu cementu. Sádrovec zde působí jako tzv. regulátor (zpomalovač) tuhnutí. Známo je též využití sádrovce v podobě stavebních bloků nebo dlažebních desek (La Spina a Grau Giménez 2020).

Z mimo stavebního využití sádrovce je důležitá oblast zemědělství, kde sádra pomáhá zvýšit obsah síry nebo upravit pH některých půd (Watts a Dick 2014). Sádrovec se rovněž využívá jako plnivo, u nějž jsou ceněny nízké abrazivní účinky (Harben 2002). Ve sklářském průmyslu nahrazuje sádrovec síran vápenatý ve funkci čeřiva (Sharpe a Cork 2006). Velice čistý sádrovec (tzv. *terra alba* s obsahem sádrovce nad 97 %) slouží v potravinářském průmyslu jako dodatečný zdroj vápníku, jako pojivo a zpracovatelský materiál např. při výrobě pečiva (Harben 2002, Sharpe a Cork 2006). Ultračistý sádrovec nachází využití i ve farmaceutickém průmyslu (Harben 2002).

Podobně jako sádrovec, má i sádra největší uplatnění ve stavebnictví (Sharpe a Cork 2006). K nejrozšířenějším způsobům použití patří výroba tzv. sádrokartonových desek a dalších výrobků (Harben 2002). Sádra se přidává do některých omítkových směsí pro strojní omítání (Sharpe a Cork 2006). Sádra nalezla uplatnění též v oblasti umění: nejen jako sádra štukatérská pro zdobné architektonické detaily, ale též v sochařství (Rich 1988, Gapper a Orton 2011).

Mimo oblast stavebnictví se sádra využívá pro zhotovování forem v různých průmyslových odvětvích – např. v keramickém průmyslu nebo pro odlitky v hutnictví (Harben 2002). Velmi starého data jsou počátky využití sádry v lékařství při fixaci zlomenin (DeMaio et al. 2012, Raoufi et al. 2017, Szostakowski et al. 2017, Hernigou 2016). U sádry se uvažuje o možném použití jako průmyslového vysoušeče (Harben 2002), byť ne příliš výkonného (Trusell a Diehl 1963). Tuncan et al. (1997) a Harben (2002) zmiňují využití sádry v oblasti vrtné techniky pro stabilizaci vrtných kalů.

2.1.6. Významná světová ložiska a produkční oblasti

Jak již bylo dříve řečeno, sádrovec je nejběžnějším, v přírodě se vyskytujícím síranem. Proto jsou i jeho ložiska hojná po celém světě, vždy však vázaná na rozsáhlejší sedimentární pánve s polohami evaporitů (Warren 2006).

Například USA jako největší světový těžař sádrovce vykazuje těžbu v 19 státech unie s hlavními produkčními oblastmi v Apalačském pohoří, Skalistých horách i jihozápadě (Harben a Kužvart 1996). V Severní Americe leží významná ložiska i v Kanadě (východ země, Ontario a západní Kanada).

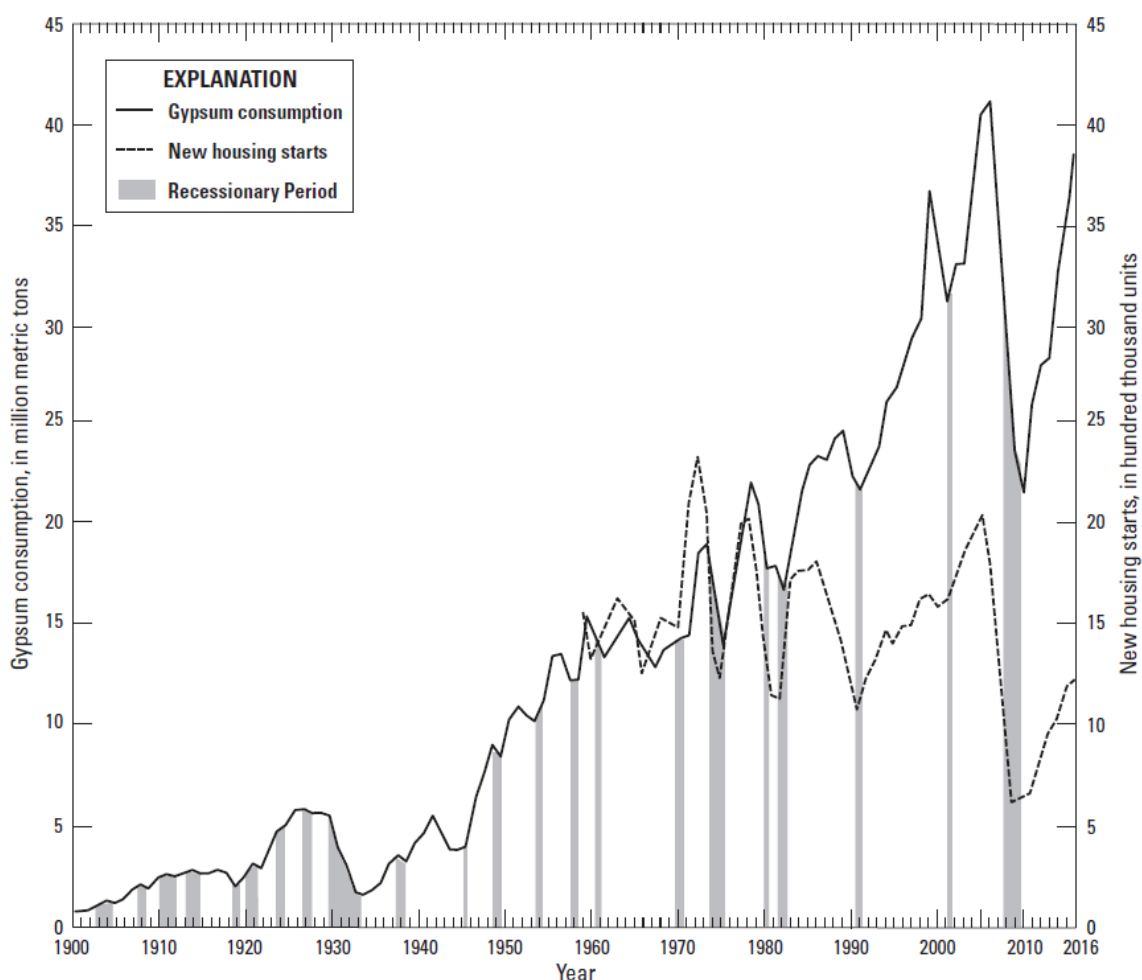
V Evropě jsou rozsáhlá ložiska sádrovcových evaporitů ve Francii (např. pařížská pánev), severním Německu a Anglii (Harben a Kužvart 1996). K významným produkčním oblastem Evropy patří též Iberský a Apeniský poloostrov.

Z asijských zemí patří k nejvýznamnějším producentům Írán a Čína. Důležitá jsou i ložiska sádrovce v Indii, Japonsku nebo některých středoasijských republikách – např. v Kazachstánu (Crangle 2018).

2.1.7. Světová těžba a spotřeba

Podle posledních dostupných údajů dosahovala světová těžba přírodního sádrovce 143 mil. t (údaje pro rok 2018 dle U.S. Geological Survey 2020). Největším těžářem jsou USA (21,1 mil. t), následované Íránem (16 mil. t), Čínou (15,5 mil. t) a Tureckem (10 mil. t). V dalších 14 zemích se těžba pohybovala v rozmezí 2-9 mil. t; těžba přírodního sádrovce je uváděna z více než 70 zemí.

USA jsou zároveň největším světovým spotřebitelem sádrovce (bez rozlišení mezi přírodním a syntetickým) kolem 42 mil. t v roce 2018 (U.S. Geological Survey 2020), přičemž část rozdílu mezi těžbou a spotřebou hradí dovozem z okolních zemí (zejména Mexika), ale též snahou využívat syntetický sádrovec. USA mohou rovněž sloužit jako výrazný příklad závislosti stavebního průmyslu, využívajícího výrobky se sádrou (sádrokarton), na konkrétním stavu ekonomiky (Obr. 2).



Obr. 2. Závislost mezi spotřebou sádrovce a ekonomickými cykly v USA (převzato z Cranglea 2018).

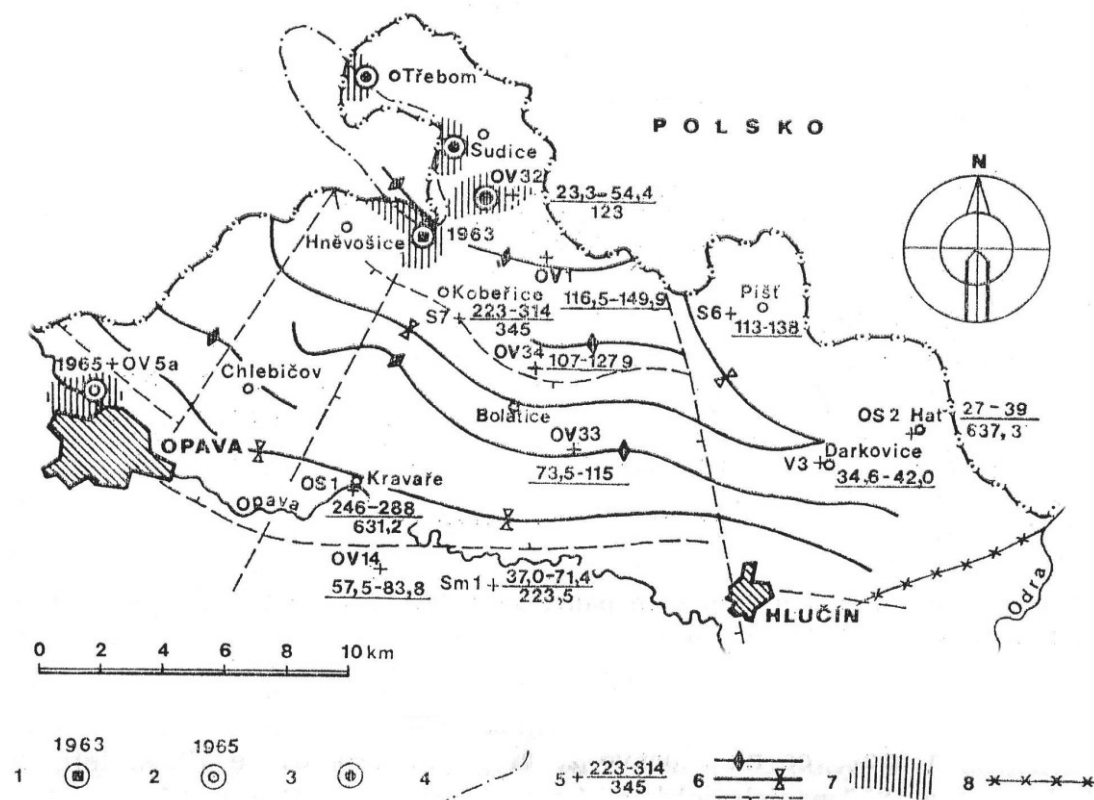
V Evropě je největším těžářem přírodního sádrovce Itálie (8,6 mil. t), následovaná Španělskem (7 mil. t) a Francií (3,3 mil. t) (Crangle 2018). K velkým evropským těžářům přírodního sádrovce patří také Německo (1,8 mil. t) a Velká Británie (1,2 mil. t) (Crangle 2018). Z evropských zemí je přírodní sádrovec těžen v 21 státech s celkovou úrovní produkce 26,6 mil. t (v r. 2016) (Crangle 2018).

2.1.8. Přírodní sádrovec v České republice

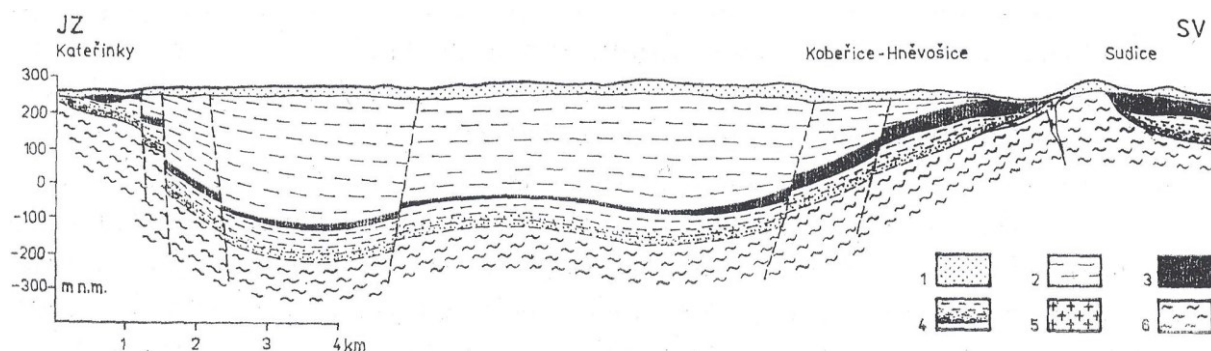
V České republice jsou těžitelná ložiska přírodního sádrovce vázána na badenské sedimenty (tzv. produktivní baden) v opavské pánvi (Mátl 1983, 1992). Rozsah sádrovcového horizontu byl v minulosti ověřován vrtnými pracemi (Obr. 3), jejichž výsledky přinesly zjištění o značném rozsahu badenských sedimentů v geologickém slova smyslu (Mátl 1938). S ohledem na sedimentární vývoj v oblasti opavské pánve a její tektonickou stavbu je těžitelných zásob sádrovce výrazně méně. To je způsobeno nejen uložením sádrovcového horizontu ve větších hloubkách, které již nedovolují povrchovou těžbu (maximální mocnost skrývky je udávána 35 m – Mátl 1983), ale též vyklínováním a lokálním znečištěním sádrovcového horizontu. Z těchto důvodů se těžba přírodního sádrovce v České republice soustředila zejména na západní část opavské pánve (Obr. 3).

Sádrovec opavské pánve je vázán na evapority badenského stáří (Mátl 1983). Vývoj i kvalita sádrovce v pánvi je značně proměnlivá, přičemž nejvyšší úseky jsou vázány na okolí elevací kulmu v okolí Kateřinek a Koberic (Obr. 4), kde se také nejvíce těží.

Podloží opavské pánve tvoří horniny kulmu, na něž nasedají bazální písky, šterky a písčité jíly (baden); místy doprovázené polohami čedičových tufů a tufitů, ojediněle i lávových proudů (Matl 1983). Vlastní sádrovcový horizont je značně proměnlivý; určitý obrázek si lze učinit dle roztěženého profilu v Kobericích. Na bázi se nachází poloha tzv. **bazálního makrokrystalického sádrovce** bělošedých až šedých barev mocnosti 1-9 m (Matl 1983). Na něj nasedá poloha **jemně krystalického sádrovce** max. mocnosti 30 cm, následovaná **hrubě krystalickým sádrovcem** (v těžební praxi označovaným jako „blokový“) o mocnosti 1-10 m. Tento sádrovec tvoří bloky v šedých jílech. V nejsvrchnějších partiích, mocných 20-40 m, se střídá jíl se sádrovcem.



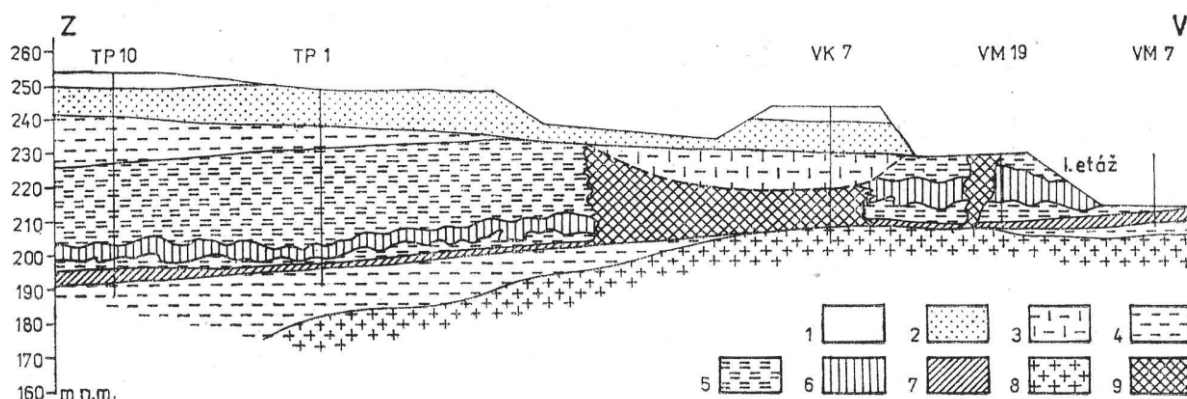
Obr. 3. Pozice ložisek sádrovce v oblasti opavské pánve (převzato z Mátl 1983). Vysvětlivky: 1 = velká ložiska těžená od roku 1963; 2 = středně velká ložiska opuštěná v roce 1965; 3 = velká ložiska netěžená; 4 = izolinie báze sádrovcového horizontu 200 m n. m. v prostoru koberické elevace; 5 = situace průzkumných vrtů, sádrovcový horizont (hloubka od - do), podloží terciéru (hloubka v m); 6 = osy depresí, elevací, poklesy kulmského podloží pánve; 7 = známé části sádrovcového horizontu těžitelné povrchově; 8 = linie Hlučín - Bohumín, hranice sedimentů produktivního badenu.



Obr. 4. Geologický řez opavskou pánví (převzato z Mátl 1983). Vysvětlivky: 1 = kvarterní šterky, písky a hlíny; 2-5 = miocén (baden): 2 = jíly písčité a vápnité (kosovien, subzóna bolivino-buliminová); 3 = sádrovcový horizont (wieliczkieň, zóna aglutinujících foraminifer); 4 = bazální šterky a písčité jíly (moravien); 5 = výlevy nefelinického bazaltu, tufy, tufity (moravien); 6 = kulmské břidlice a droby (visé – kyjovické vrstvy).

Sádrovcový horizont se uklání 5-10° do středu pánve, nicméně úklon může být lokálně proměnlivý v důsledku přítomných elevací. Tektonické porušení není příliš velké (Mátl 1983), avšak větší potíže působí přítomnost tzv. vymýtin (nepravidelných útvarů, kde byl sádrovec nahrazen šterky říčních koryt) a zkrasování.

V nadloží sádrovcového horizontu se objevují vápnité jíly šedých barev a písčité jíly, ojediněle těž čočkovitá tělesa vápenců; dále písky, jíly a hlíny (Obr. 5). Celková mocnost nadložního horizontu je opět velmi proměnlivá a může přesahovat i 200 m (Mátl 1983).

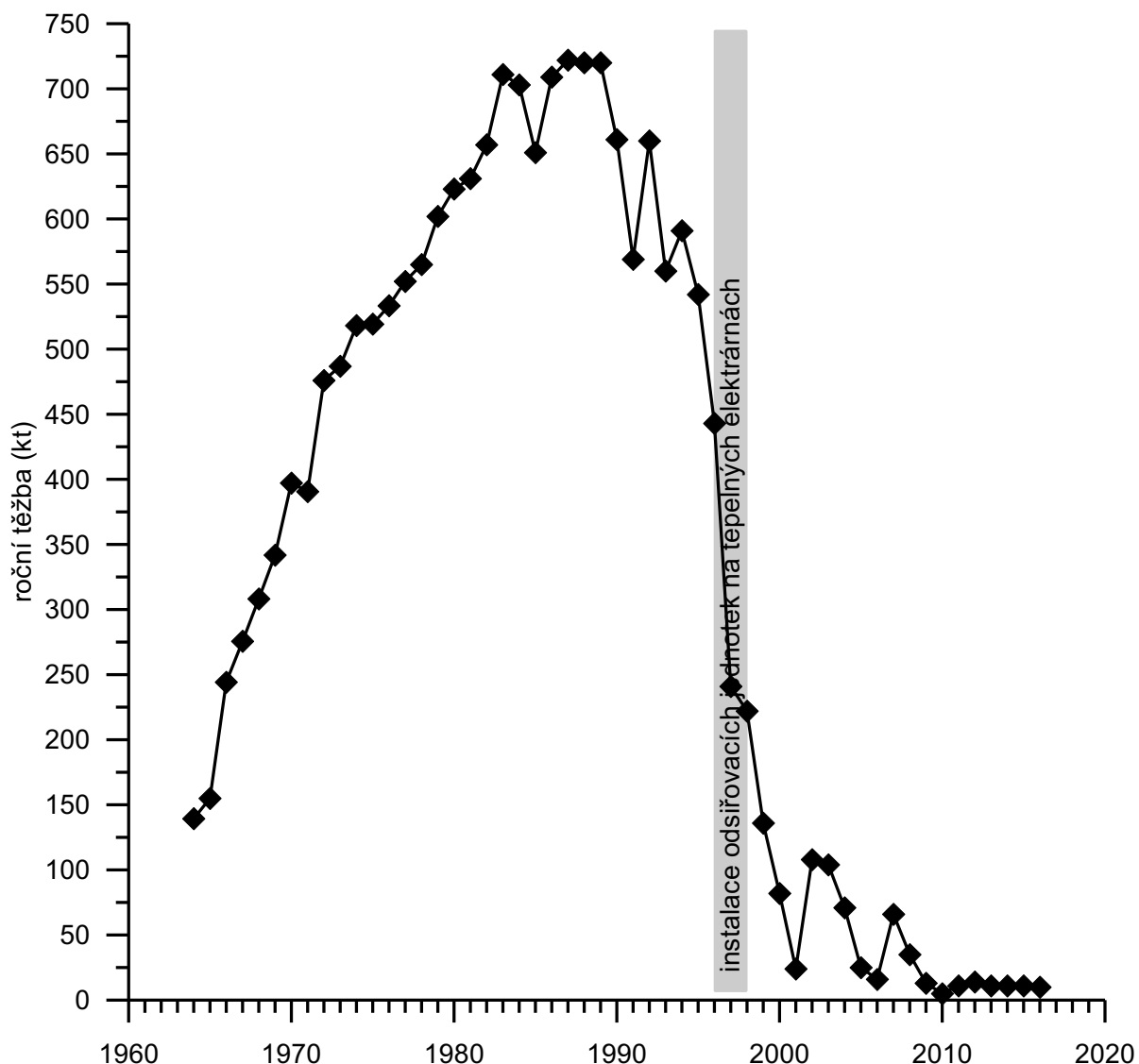


Obr. 5. Geologický řez předpolím západní těžební stěny ložiska sádrovce Koberice (převzato z Mátl 1983). Vysvětlivky: 1 = hlíny a sprašové hlíny; 2 = písky a šterky; 3 = bituminózní jíly; 4 = jíly v nadloží sádrovce; 5 = sádrovec s jílem; 6 = „blokový“ sádrovcový horizont; 7 = bazální sádrovec; 8 = čediče, čedičové tufy a tufity; 9 = zkrasovělé části ložisek.

Vlastní těžená surovina je tvořena převažujícím sádrovcem, jehož průměrný obsah se pohybuje v rozmezí 70-80 % (nejčastěji však 70-75 %). Tomu odpovídá i zastoupení jakostních tříd (dle ČSN 72 1206 1973) v těžbě, kde III a IV třída tvoří více než 99 % vytěžené suroviny. Vyšší obsahy sádrovce jsou pouze v bazálním horizontu: 80-85 % (Mátl 1983). Dobývaný sádrovec má velice proměnlivou zrnitost v rozmezí několika mikronů až po metrové krystaly. Součástí suroviny může být i anhydrit, v množství 1-6 % (Mátl 1983). Barvu i kvalitu suroviny ovlivňují příměsi – nejčastěji jílové minerály (illit, glaukonit), dále křemitá hmota, kalcit a těž pyrit.

Těžba sádrovce v opavské pánvi začala již v polovině 19. st. a s přestávkami přetrvává dodnes (Mátl 1983). V poválečném období se postupně přechází pouze k povrchové těžbě, a od poloviny 60. let 20. st. těžba prudce narůstá z úrovně 150 tis. t ročně až přes 700 tis. t v 80. letech (Obr. 6). Po roce 1990

dochází nejprve ke stagnaci těžby, ale v druhé polovině 90. let 20. st. ke strmému pádu až na úroveň prvních desítek či jednotek tun ročně (Obr. 6), což je přímý důsledek nástupu výroby energosádrovce.



Obr. 6. Vývoj těžby přírodního sádrovce v České republice (resp. ČSR před r. 1990) od poloviny 60. let 20. st. (grafika R. Příkryl na základě dat z Mátla 1983, Surovinových bilancí a statistických ročenek ČGS).

Přes nízkou úroveň současné těžby z jediného ložiska (další 4 bilancovaná ložiska jsou netěžená) je v oblasti opavské pánve dostatečný objem zásob na desítky, možná stovky let. Poslední dostupné údaje (Starý et al. 2019) uvádějí 504 mil. t celkových zásob sádrovce z toho 119 mil. t v nejvyšší kategorii bilančních prozkoumaných a dalších 303 mil. t v kategorii bilančních vyhledaných.

2.2. Syntetický sádrovec

Pod pojmem syntetický sádrovec se skrývají „odpadní“ produkty z různých průmyslových výroby, při nichž se k neutralizaci kyselých provozních kapalin či plynů používá vápenná vypírka nebo reakce s kalcitickým vápencem (Harben 2002). S ohledem na základní průmyslové procesy, produkující syntetický sádrovec, lze rozlišit mezi tzv. energosádrovcem (syntetický sádrovec vznikající při odsířování kouřových spalin tepelných elektráren) a chemickým sádrovcem, jenž vzniká při zpracování

či výrobě různých chemických látek jako jsou umělá hnojiva či kyseliny (např. Harben 1991). V některých případech se produkty druhé skupiny označují dílčími názvy, aby se zdůraznil proces jejich výroby: fluorosádrovec (odpadní produkt při výrobě kyseliny fluorovodíkové), borosádrovec (odpadní produkt při výrobě kyseliny borité), citrosádrovec (odpadní produkt při výrobě kyseliny citrónové) nebo titanosádrovec (odpadní produkt zpracování Ti-rud na titanovou bělobu) (Harben 2002).

Produkce těchto látek prudce roste zejména v posledních desetiletích, což je způsobeno rostoucí těžbou a zpracováním příslušných surovin. Jako příklad může sloužit zpracování fosfátů na fosforečná hnojiva a kyselinu fosforečnou, kde na každou tunu vyrobeného P_2O_5 (z kyseliny fosforečné) připadají 4-6 tun fosfosádrovce; v současnosti dosahuje jeho roční produkce 200-250 mil. t (Saadaoui et al. 2017). Přes značnou oblibu fosfosádrovce v zemědělství (zlepšení kvality půd) i stavebnictví (regulátor tuhnutí cementu) je jeho využití značně diskutabilní kvůli zvýšenému obsahu těžkých kovů i radioaktivních prvků (Rutherford et al. 1994, Papastefanou et al. 2006, Dias et al. 2010, Dueñas et al. 2010, Folek et al. 2011, Ali a Awad 2015).

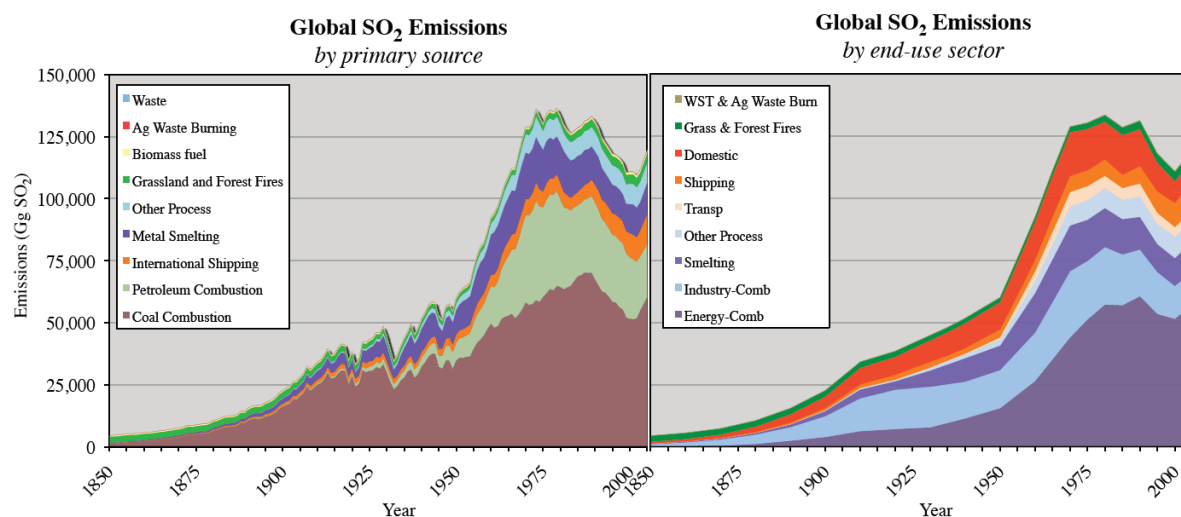
Ze všech typů syntetického sádrovce tak zatím největší potenciál dalšího využití přísluší „energósádrovci“. Je to dáno nejen objemem jeho produkce a snadnou dostupností v řadě zemí světa, ale též relativně příznivými vlastnostmi v porovnání s jinými typy syntetického sádrovce. S ohledem na jeho význam bude energósádrovci věnována samostatná kapitola.

3. Energosádrovec

3.1. Základní charakteristika

Energosádrovec je jedním z typů syntetického sádrovce (Harben 1991, 2002), zároveň patří k nejrozšířenějším a nejlépe využitelným formám syntetického sádrovce. Energosádrovec je spolu s popílkem, škvárou a dalšími řazen do skupiny tzv. vedlejších energetických produktů, které vznikají během procesu spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Energosádrovec může být ale produkován i v teplárnách či spalovnách (Deuster et al. 1994).

Výroba energosádrovce je spojena se snahou odstranit SO_2 z kouřových zplodin tepelných elektráren, aby nedocházelo k okyselení atmosféry, resp. srážkových vod a ke vzniku následných škod (odumírání památek, koroze kovů, škody na stavebních památkách apod.) (např. Grossi a Brimblecombe 2002, Balat 2007, Klimont et al. 2013). Zde je třeba zdůraznit, že ačkoliv energetický sektor patří k hlavním producentům SO_2 , v žádném případě není jediný (Obr. 7).



Obr. 7. Vývoj emisí SO_2 ve světě podle primárních zdrojů (vlevo) a sektorů (převzato z Smithe et al. 2011).

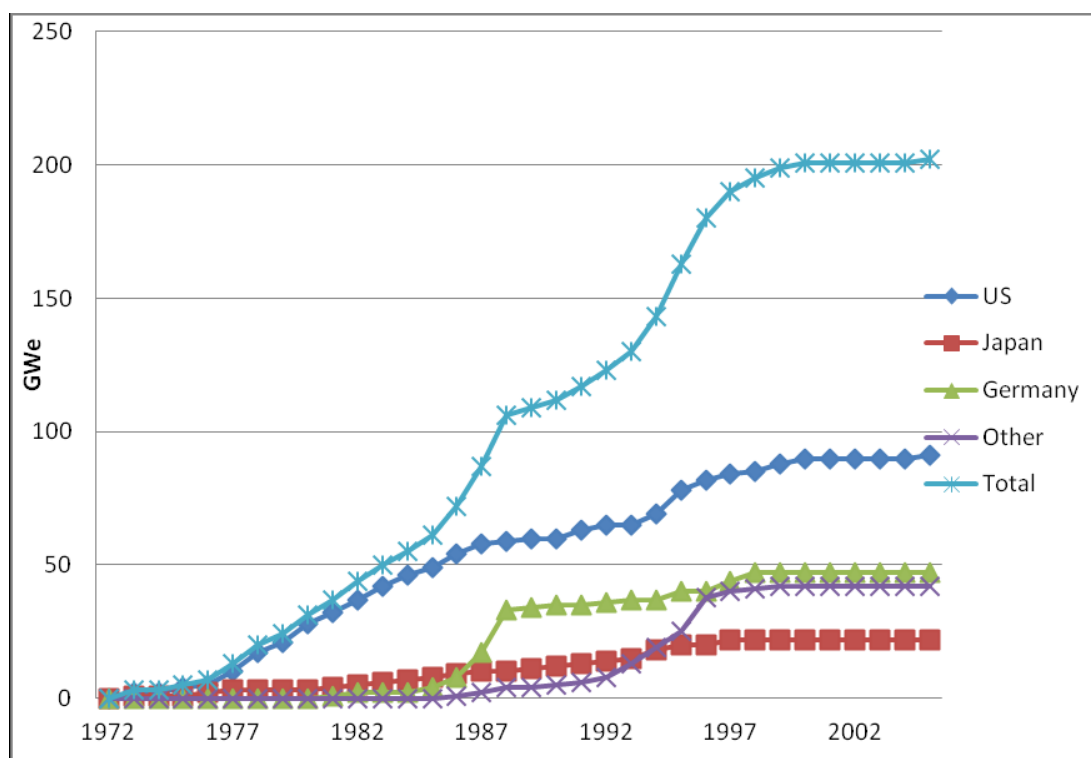
3.2. Historie

Třebaže je velkoobjemová produkce a průmyslové využití energosádrovce záležitostí posledních cca 50 let, počátky jeho výroby lze hledat o něco dříve. Z dostupné literatury je patrné, že zájem o vyřešení problému neutralizace kouřových zplodin obsahujících oxidy síry sahá do poloviny 19 st. (Biondo a Marten 1977). O prvním skutečném energosádrovci lze však hovořit až na přelomu 20. a 30. let 20. století, kdy byly instalovány první odsiřovací jednotky na několika tepelných elektrárnách Velké Británie (Biondo a Marten 1977, Obr. 8).



Obr. 8. Dobový snímek (30. léta 20. st.) zobrazující britskou tepelnou elektrárnu Battersea, která jako jedna z prvních využila technologii odsiřování kouřových zplodin a výrobu energosádrovce (převzato z Bionda a Martena 1977). Tato elektrárna dodávala přes 20 % energetické spotřeby Londýna.

Skutečná moderní výroba energosádrovce ve velkém celosvětovém měřítku nastupuje až ke konci 60. a počátkem 70. let 20. století, kdy dochází k instalování prvních odsiřovací jednotek v Japonsku a USA. Z dostupných dat je patrné (Obr. 9), že se nejednalo o lineární proces trvalého růstu, ale spíše o etapovitý proces, daný technologickým vývojem a ekonomickými možnostmi jednotlivých zemí.



Obr. 9. Nárůst odsiřených kapacit (kumulativní data dle vyrobené energie) od počátku 70. let 20. století (dle Taylora et al. 2005).

V prvních přibližně 10-15 letech docházelo k prudkému růstu odsířených kapacit zejména v USA, pomaleji ale mnohem plynuleji též v Japonsku; ke konci období též ke skokovému nárůstu v Německu (tehdejší Spolková republika Německo). V druhém období, vymezeném koncem 80. let 20. st. a přelomem tisíciletí jsou dokončovány odsířené kapacity v Japonsku a Německu, k prudkému rozvoji výstavby odsiřovacích jednotek však dochází v dalších zemích světa, včetně České republiky (v letech 1996-1998). V třetím období (přibližně od počátku nového tisíciletí) se nárůst počtu odsířených jednotek v oblasti energetiky evropských zemí či Severní Ameriky již prakticky neprojevuje, avšak nové jednotky jsou budovány v teplárenství.

Jiná situace je v oblasti Asie, zejména dvou nejlidnatějších zemí světa – Číny a Indie, jejichž energetika je rovněž výrazně závislá na spalování uhlí. V těchto dvou zemích dochází k mohutnému instalování odsiřovacích zařízení až počátkem tohoto tisíciletí a bude pokračovat minimálně během další dekády (Lu et al. 2010, 2011, Liu et al. 2015). Lze tedy předpokládat, že zmiňované asijské země se stanou do budoucna hlavními světovými producenty energosádrovce.

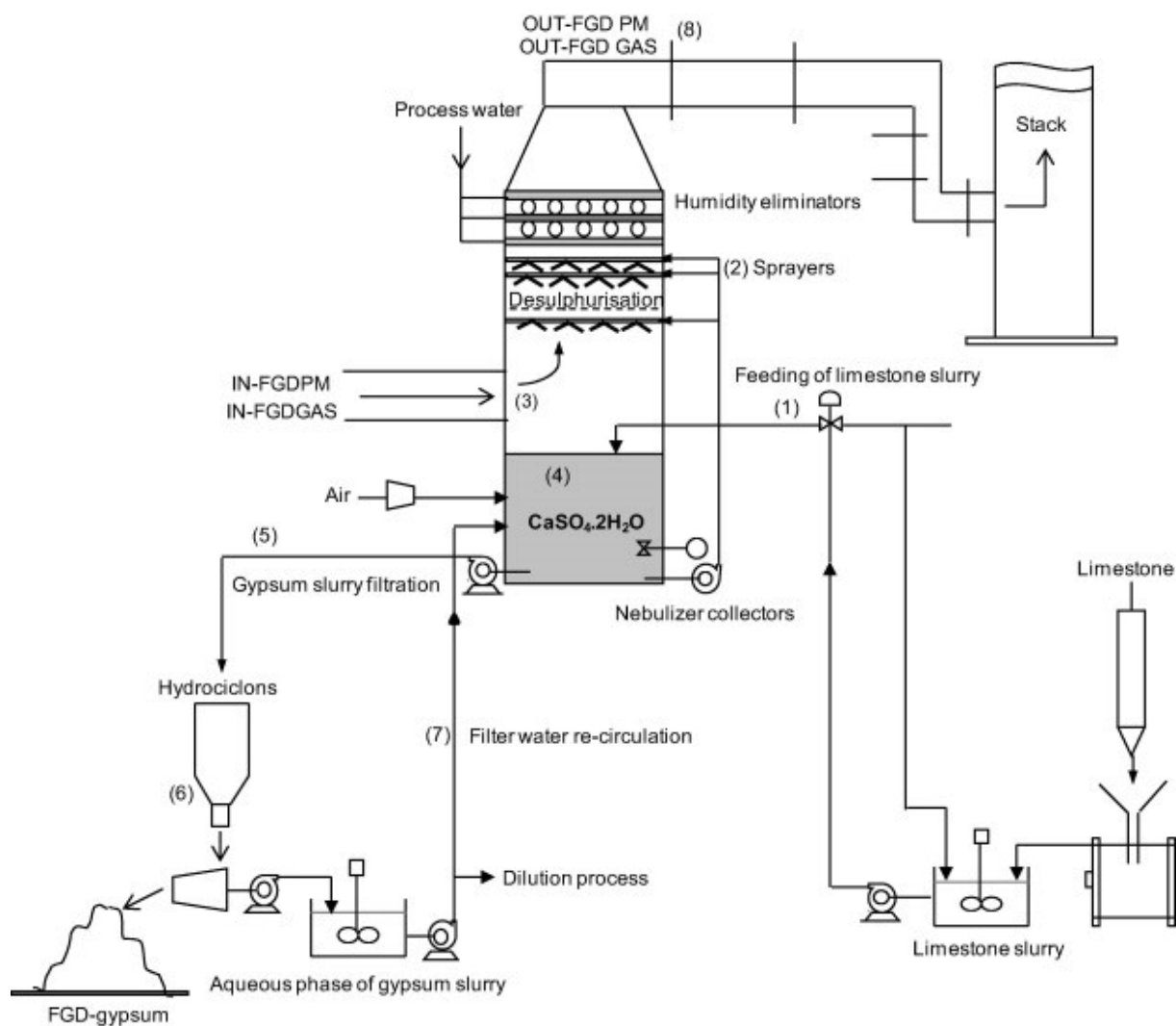
3.3. Technologie odsíření a způsoby výroby energosádrovce

Odsiřovací technologie zplodin z tepelných elektráren byly zavedeny ve snaze významně snížit podíl vypouštěných emisí síry (resp. SO_2). Od počátků výzkumů v této oblasti (Biondo a Marten 1977) byla identifikována celá řada chemických reakcí či fyzikálně-chemických podchodů, které účinně snižují množství SO_2 , ale jen některé z nich jsou aplikovatelné v průmyslovém měřítku. I tak ale existuje poměrně široká škála metod, které se od sebe liší mechanismem fungování, používanými aktivními látkami, účinností i cenou.

Odsiřovací metody používané v průmyslovém měřítku se dají dělit podle několika důležitých kritérií. V dostupné literatuře k dané problematice se jako hlavní rozlišovací kritérium uvádí, zda k zachycení SO_2 dochází v kapalině (resp. suspenzi, obsahující aktivní látku) – tedy tzv. „mokrý“ proces nebo pomocí tzv. „suchého“ procesu (SO_2 reaguje s aktivní látkou bez přítomnosti vody) (Karatepe 2000). Druhým běžně používaným dělicím kritériem je možnost regenerace aktivní látky (tj. látky, která na sebe váže SO_2) na tzv. regenerativní (součástí procesu je další zpracování navázaného SO_2 a vrácení aktivní látky zpět do odsiřovacího procesu), a neregenerativní (též označované jako průtočné, zde nelze odstranit jednou navázaný SO_2) (Srivastava a Jozewicz 2001). Třetím dělicím kritériem je povaha procesu (fyzikální nebo chemický děj), kdy se rozlišují procesy absorpční a katalytické (Karatepe 2000). V oblasti odsiřování se uvažuje i o biotechnologických postupech (Pandey et al. 2005).

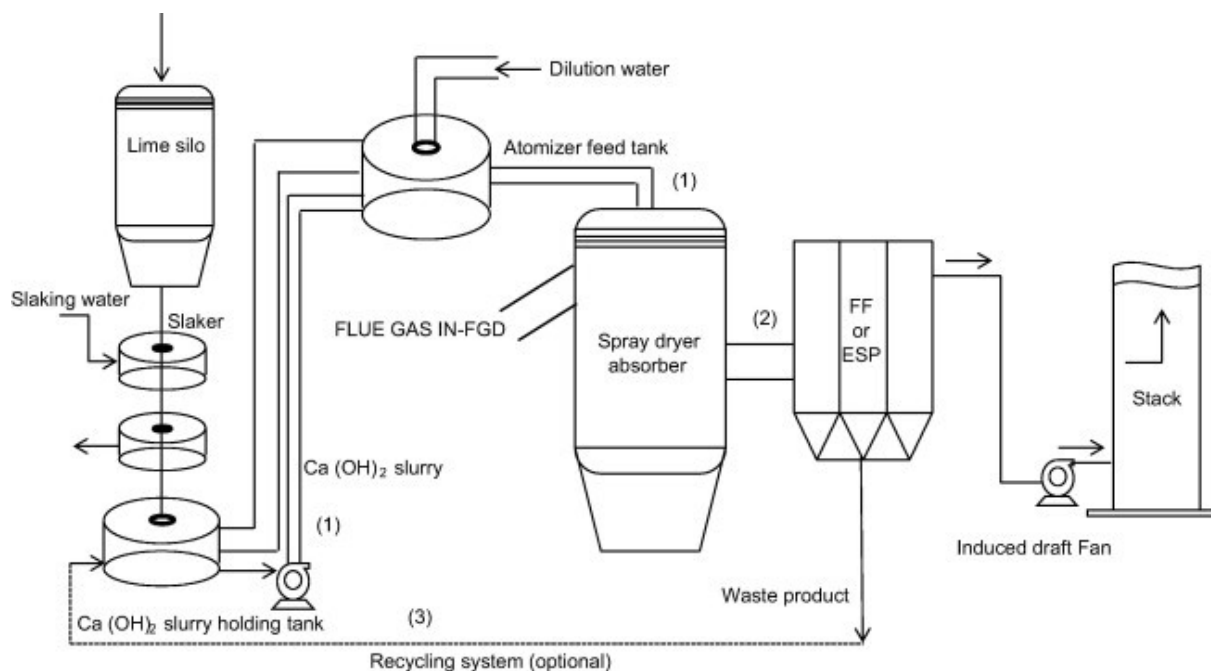
V kategorii mokrých metod odsíření je celosvětově nejrozšířenější metoda mokré vápencové vypírky (Karatepe 2000, Srivastava et al. 2001, del Valle-Zermeño et al. 2015, Obr. 10). Konečným produktem této metody je sádrovec, který vzniká oxidací meziprojektu – siřičitanu vápenatého (CaSO_3). Účinnost velmi závisí na zachování optimálních podmínek procesu (pH, koncentrace doprovodných složek, které ovlivňují rychlost a průběh chemických reakcí, ad.) i na velikosti částic vápence (tedy velikost měrného povrchu těchto částic). K mokrým procesům patří také daleko méně rozšířený magnezitový proces (aktivní látkou je MgO , vzniklý výpalem z magnezitu – MgCO_3), metoda dvou alkálií (regenerativní metoda využívající hydroxid sodný nebo amonný), čpavková metoda či sodná metoda (Karatepe 2000). Do oblasti mokrých metod odsíření jsou též řazeny procesy využívající různé organické sorbenty či dokonce mořskou vodu (Karatepe 2000).

Výrazně méně rozšířené jsou metody suché (Obr. 11), mezi něž patří jednak tzv. suchá vápenná metoda (reakce SO_2 s páleným vápnem – CaO), u nichž je ale uváděna výrazně nižší účinnost. Mezi suché metody patří taky metoda fluidního spalování s přídavkem vápence, různé metody využívající vstřikování alkálií, adsorpce na aktivní uhlíkové materiály, metoda katalytické oxidace či metoda úpravy svazkem elektronů (Karatepe 2000).



- (1) Feeding of limestone slurry to the scrubber
- (2) Limestone slurry is pumped through the nebulizer collectors and sprayed into the scrubber to react with SO_2 .
- (3) Gas and PM input flow into the scrubber after combustion process.
- (4) Formation of gypsum slurry as result of the desulphurisation process.
- (5) Extraction of gypsum slurry for the filtration process by hydro-cyclones
- (6) Production of gypsum slurry and FGD-gypsum.
- (7) Re-circulation of filtered water after dilution process.
- (8) Cleaned gas and PM flow OUT-FGD

Obr. 10. Procesní schéma získávání energosádrovce pomocí „mokrý“ vypírky kouřových zplodin (převzato z Córdoby 2015).



(1) Feeding of lime to the atomizer feed tank

(1) Lime slurry is sprayed into the scrubber to react with SO_2 .

(2) Desulphurisation by-product is entrained in the flue gas and carried downstream toward a particulate collection device.

(3) Residue is recycled and mixed with fresh CaO slurry to enhance CaO utilisation

Obr. 11. Procesní schéma získávání energosádrovce pomocí „suché“ vypírky kouřových zplodin (převzato z Córdoba 2015).

Kromě principu fungování jednotlivých metod lze na v současné době využívané odsiřovací metody pohlížet i z hlediska surovinových vstupů, potřebných pro jejich fungování a dle konečných produktů a jejich využitelnosti (Karatepe 2000).

Jak je patrné z výše uvedeného výčtu hlavních metod, naprostá většina odsiřovacích technologií je závislá na použití vápence s vysokým obsahem kalcitu (zpravidla je uváděno nad 95 % CaCO_3). Protože uhličitanu vápenatého reakce s SO_2 je přibližně v poměru 1:1, znamená to, že na každou vyprodukovanou tunu energosádrovce je zapotřebí 1 tuny vysokoprocenního vápence.

Neregenerativní metody odsiřování založené na využití vápence (či vápna) uvádí Karatepe (2000) jako metody s vysokým podílem tvorby méně využitelných produktů; naopak za hodnotnější pokládá regenerativní metody, které jsou schopné poskytnout kyselinu sírovou či elementární síru. Jako hraniční uvádí tu skupinu odsiřovacích procesů, které jsou schopné vyrobit čistý sádrovec bez většího množství škodlivých příměsí (např. siřičitan vápenatý ad.).

3.4. Energosádrovec v České republice

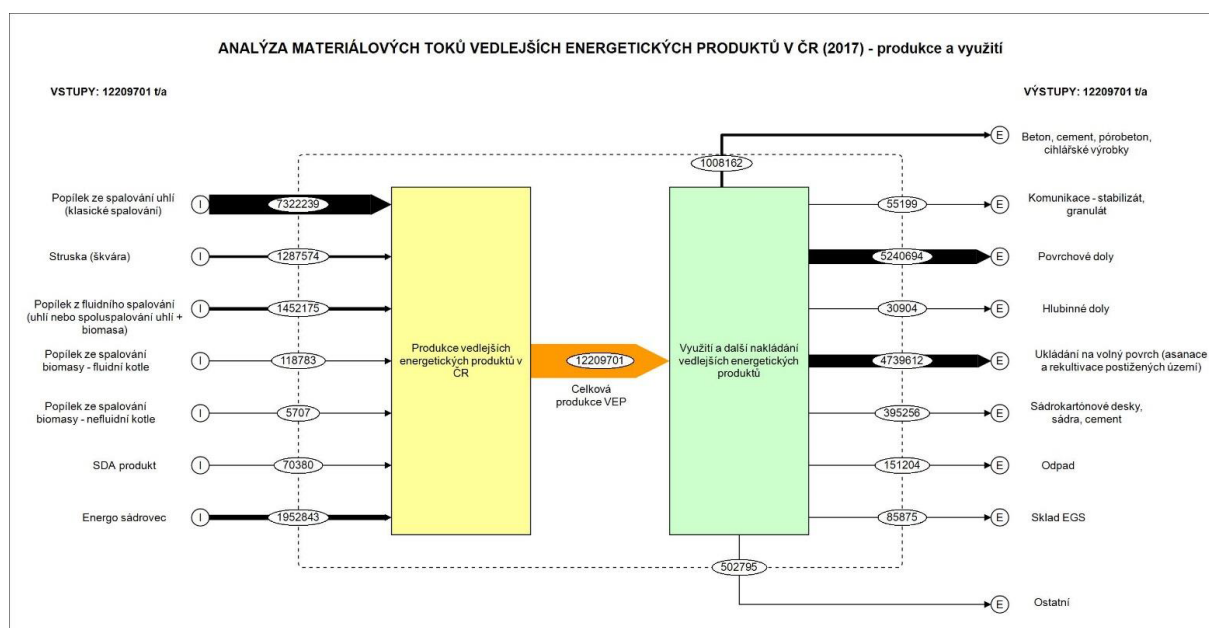
Historie výroby energosádrovce v České republice je v porovnání se západoevropskými zeměmi či Severní Amerikou výrazně kratší, protože k odsíření tepelných elektráren došlo až v druhé polovině 90. let 20. st. (Vejvoda et al. 1998). Instalace technologie vypírky kouřových zplodin mokrou vápencovou metodou (odsíření spalín vodní suspenzí vápence s produkcí energosádrovce) nastala v letech 1996-1998, přičemž pro jednotlivé elektrárny byla dle výkonu elektrárny a typu spalovaného uhlí vybírána různá zařízení (Vejvoda et al. 1998, Tab. 3).

Tab. 3. Vybrané tepelné elektrárny v ČR, u nichž došlo k instalaci odsiřovacích zařízení koncem 90. let 20. st. (převzato z Vejvody et al. 1998).

Elektrárna	Jmenovitý výkon odsiřovacího zařízení (Mwe)	Koncepce odsiřování	Rok uvedení do provozu
Počerady II	2 × 200	Saarberg-Holter-Lurgi	1996
Počerady I	3 × 200	Hoogoven group (GEESI)	1997
Tušimice II	4 × 200	Chiyoda Chemical	1998
Pruněřov I	4 × 110	Bishoff	1996
Pruněřov II	5 × 210	Mitsubishi Heavy Industry	1996
Mělník II a III	2 × 110 + 1 × 500	Hoogoven group (GEESI)	1998
Mělník I	6 × 55	Asea-Brown Boveri	1998
Tisová	2 × 110		
Chvaletice	4 × 200	Hitachi (Tampela)	1997-1998
Opatovice	6 × 55	Mitsubishi Heavy Industry	1996

Na základě výše uvedených údajů lze tedy konstatovat, že počínaje rokem 1999 začíná být energosádrovec převládajícím typem sádrovce na českém trhu, nicméně ještě po dalších 10 let se těžba přírodního sádrovce drží na úrovni vyšších desítek tisíc tun ročně (viz též Obr. 6). V posledních dekádě pak produkce energosádrovce výrazně dominuje a dosahuje 2-2,5 mil. t ročně (Sokol et al. 2018a). Z tohoto množství se však ve stavebnictví využije jen menší část (přibližně ¼, viz Obr. 12). Podobně jako v jiných zemích, jsou odsiřovací jednotky českých tepelných elektráren (případně tepláren) závislé na odběru vysokoprocentních vápenců, přičemž hlavním dodavatelem vhodného vápence je velkolom Čertovy schody v Českém krasu. Hlavními odběrateli českého energosádrovce jsou zdejší výrobci sádrokartonových desek a cementárny.

S ohledem na potíže spojené se skladováním velice jemnozrnného sypkého materiálu, se většina energosádrovce využívá spolu s dalšími vedlejšími energetickými produkty při asanaci a rekultivaci vytěžených hnědouhelných dolů.



Obr. 12. Materiálové toky (produkce a využití) vedlejších energetických produktů v České republice v roce 2017 (převzato ze Sokola et al. 2018b).

4. Diskuse

4.1. Energosádrovec jako náhradní surovina za přírodní sádrovec ve stavebnictví

Od 70. let 20. st. se energosádrovec postupně stal v řadě zemí významným doplňkem a často i náhražkou za přírodní sádrovec. K tomu přispěla skutečnost, že poměrně záhy začal být vnímán jako využitelný produkt, a ne jako odpad (Wirsching et al. 1994). V mnoha zemích je využíván při výrobě stavebních dílců (tzv. sádrokartonových desek – např. Ellison a Hammer 1988, Leiva et al. 2010) i jako přísada při výrobě cementu (regulátor tuhnutí) (Caillahua a Moura 2018). Obliba energosádrovce mimo jiné souvisí s vysokým obsahem sádrovce i homogenitou složení. Průmyslový význam energosádrovce dokumentuje skutečnost, že jen v období let 1990-2004 bylo v evropských zemích spotřebováno přes 100 mil. t energosádrovce (Hamm et al. 2004). Některé studie navíc zdůrazňují pozitivní efekt energosádrovce na životní prostředí nejen z pohledu redukce SO₂ v kouřových zplodinách uhelných elektráren či tepláren, ale též snížení tzv. CO₂-ekologické stopy v porovnání s přírodním sádrovcem (Fořt a Černý 2018).

Kvalita vyrobeného energosádrovce závisí mimo jiné na kvalitě spalovaného uhlí a na množství v něm obsažených nečistot. Jedním z kritických prvků je chlór, jehož zvýšený obsah snižuje účinnost odsiřování, rovněž vede ke zrychlené korozi výrobních zařízení (Rosenberg 1986). Požadavky na kvalitu energosádrovce nejsou dosud sjednocené (např. v podobě mezinárodně uznávané normy), ale i přesto existují ve vybraných zemích určitá jakostní kritéria (Tab. 4 a 5).

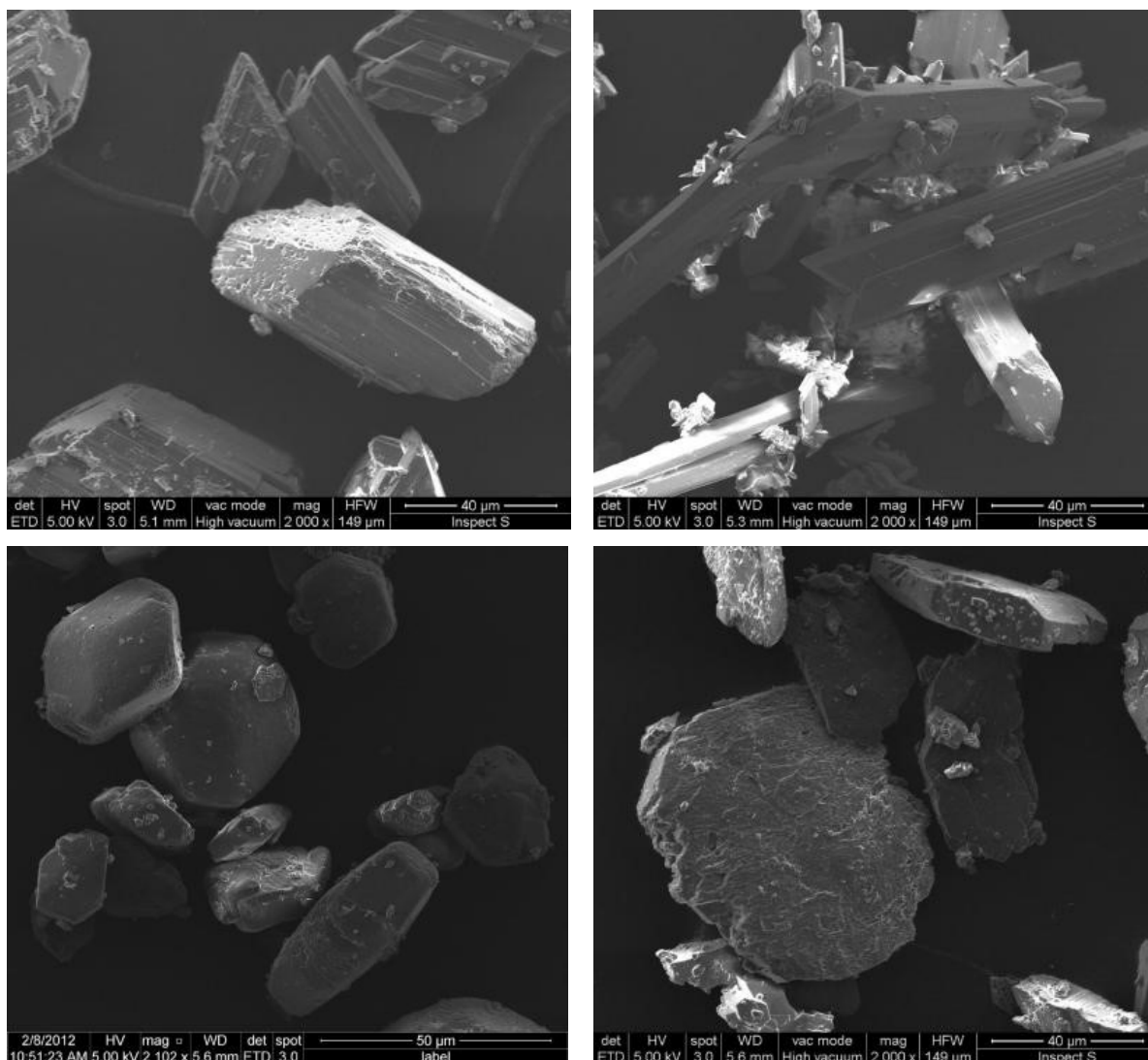
Tab. 4. Obecný přehled požadavků na energosádrovec od různých výrobců v USA (Rosenberg 1986).

vlastnost	National Gypsum Co.	Georgia Pacific Corp.	United States Gypsum Co.
čistota (%)	94,0	90	-
obsah CaSO ₃ (%)	0,5	-	-
Na, max. (ppm)	500	200	75
Cl (ppm)	800	200	75
Mg (ppm)	500	-	50
H ₂ O max. (%)	15	10	12
pH	6,0-8,0	3,0-9,0	6,5-8,0
velikost částic (μm)	-	-	20-40

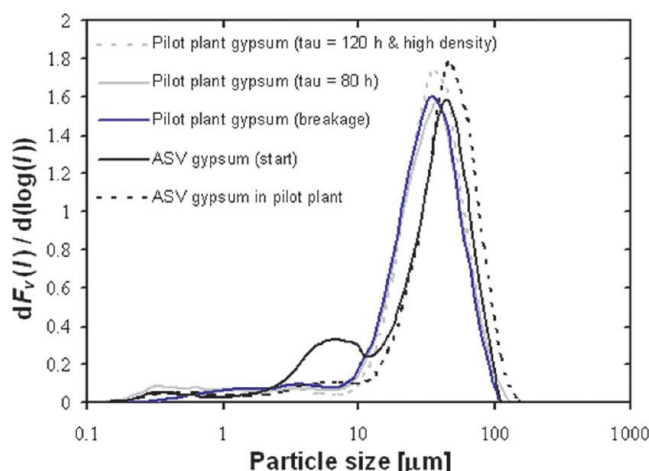
Tab. 5. Vlastnosti a požadavky na kvalitu energosádrovce v Japonsku (Rosenberg 1986).

	Energosádrovec japonských výrobců			Požadavky	
	Typ I a II	Typ III	Typ IV	cement	sádrokarton
čistota (%)	90-97	99	99,2	90 (min.)	95 (min.)
obsah CaCO ₃ (%)	0,5-1,0	0,1	0,1-0,6	2 (max.)	0,8 (max.)
obsah SO ₃ (%)	45,31	46,20	46,1		44 (min.)
obsah popele max. (%)	2,0	0,2	-	2 (max.)	2 (max.)
Na ₂ O (ppm)	400	40	-		400 (max.)
MgO (ppm)	300	170	-		800 (max.)
Cl ⁻ max. (ppm)	300	20	-		300 (max.)
H ₂ O max. (%)	6-8	6	11-12	12 (max.)	12 (max.)
pH	6,0-8,0	6,8	6,5-7,5		5,5-7,5
velikost částic (μm)	50-150	50	50	50 (min.)	50 (min.)
tahová pevnost (kg/cm ²)	12-13	13	-		8 (min.)

Na energosádrovec je někdy pohlíženo jako na relativně homogenní materiál, ale rozborů různých typů energosádrovce z komerčně používaných technologií ukazují poměrně velké rozdíly. Homogenita (zejména fázové složení) je aplikovatelná zejména u mokré vápencové vypírky, kde naprosto převládá sádrovec (např. Koukouzas a Vasilatos 2008). Avšak u tzv. suchých metod tvoří významný doplněk portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hannebachit ($\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), vápno (CaO), anhydrit (CaSO_4) a kalcit (CaCO_3) (Bigham et al. 2005). U energosádrovce rovněž záleží na rychlosti odvodnění produktu, což může významně ovlivnit habitus jednotlivých krystalů (Obr. 13) i zrnitost (Obr. 14).



Obr. 13. Habitus krystalů energosádrovce dle rychlosti odvodnění (převzato z Hansena a Kiila 2012).



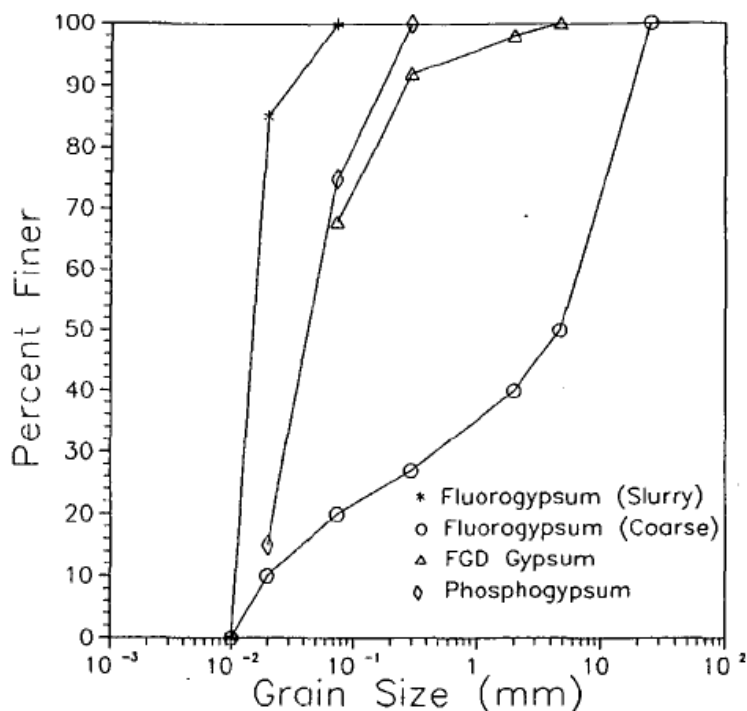
Obr. 14. Zrnitostní křivky energósádovce dle rychlosti odvodnění (převzato z Hansena a Kiila 2012).

Důležitým faktorem budoucího trhu se sádrovcem, resp. sádrokartonovými výrobky je jejich recyklační potenciál. Ten je sice nulový v případě cementu (sádrovec jako minoritní složku nelze z betonu zpětně extrahovat), ale v případě sádrokartonových výrobků má sádra velké možnosti opětovného využití (Claisse a Ganjian 2006) kvůli možnosti opakované hydratace / dehydratace. Proto se uvažují různé scénáře recyklace sádrokartonových desek v souladu s principy tzv. oběhové ekonomiky (např. Rivero et al. 2016).

4.2. Možnosti využití energósádovce v zemědělství

Mimo segment stavebnictví nachází energósádovec využití v oblasti zemědělství, kde se podobně jako přírodní sádrovec může využít pro zlepšení kvality půd (DeSutter et al. 2014, Wang et al. 2017) či zamezení její eroze (Truman et al. 2010). Rovněž se zkoumá možnost využití energósádovce při zamezení nadměrného vymývání fosforu z půd (Stout et al. 1999, 2003, Bryant et al. 2012, King et al. 2016).

Otázkou ovšem zůstává, zda je toto využití vždy žádoucí, vzhledem k prokazatelné vazbě různých toxických stopových prvků na energósádovec (např. Córdoba et al. 2012, Liu et al. 2013, Fu et al. 2019). Velká pozornost je věnována zejména přítomnosti rtuti, která se zřejmě váže na Fe-oxidy či hydroxidy (Kairies et al. 2006, Beatty et al. 2011, Sun et al. 2014). Na druhou stranu je vyluhovatelnost toxických prvků nižší z energósádovce než z jiných typů syntetického sádrovce, což může souviset nejen s rozdílným chemickým složením ale též zrnitostí (Obr. 15, Taha et al. 1995). K dalším zmiňovaným problémům patří obsah siřičitanů, CaCO_3 , CaO či $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a jejich vliv na pH půdy (Clark et al. 2001).



Obr. 15. Příklad zrnitostních křivek různých typů syntetického sádrovce (převzato z Tahy et al. 1995).

4.3. Energosádrovec jako zdroj dalších surovin

Kromě výše zmíněných aplikací se uvažuje i o dalších možných způsobech využití energosádrovce, které by mohly mít dopad na jeho zhodnocení. Sem patří mimo jiné úvahy o možnosti získat z energosádrovce některé prvky jako je např. selen (Cordoba a Staicu 2018). Další možností je regenerace energosádrovce zpět na uhličitán vápenatý při získání elementární síry (Kaufman et al. 1996, Song et al. 2012) nebo využití energosádrovce na výrobu kyseliny sírové (Karatepe 2000). Jedním z možných produktů regenerace může být síran amonný (Chou et al. 2005), využitelný jako hnojivo v zemědělství. Karbonátace energosádrovce je uváděna jako možnost snáhy snížit obsahy atmosférického CO₂ (gyu Lee et al. 2012).

4.4. Budoucnost energosádrovce

Dostupnost energosádrovce v příštích desetiletích zásadně ovlivní rozhodování o budoucnosti energetiky využívající spalování uhlí, a to zejména v evropských zemích či USA, neboť hlavní asijsí producenti (Čína a Indie) ústup od uhlí zatím neplánují. Útlum a zavírání uhelných elektráren povede k nutnému snížení, či úplnému zastavení dodávek energosádrovce, což by znamenalo nutnost opětovně navýšit těžbu přírodního sádrovce.

S ohledem na jasnější obrysy energetické politiky tzv. starých členských zemí EU (tj. EU15) je patrný vliv rychlého ústupu od uhelného hornictví na snižující se produkci energosádrovce (Tab. 6). Zřetelně to lze dokumentovat zejména na příkladu Německa (Tab. 7).

Tab. 6. Prognóza produkce energosádrovce v Evropě (EU 15) do budoucna podle dvou studií: (1) Prognos-Report: „Supply of Gypsum to industry in the context of energy turnaround in Europe, Ashtrans Europe 2014, Berlin, (2) European Commission: “EU Trends to 2050 – EU-Reference Scenario” (2013). Produkce je udávána v milionech tun za rok (údaje převzaty z Demmicha 2015).

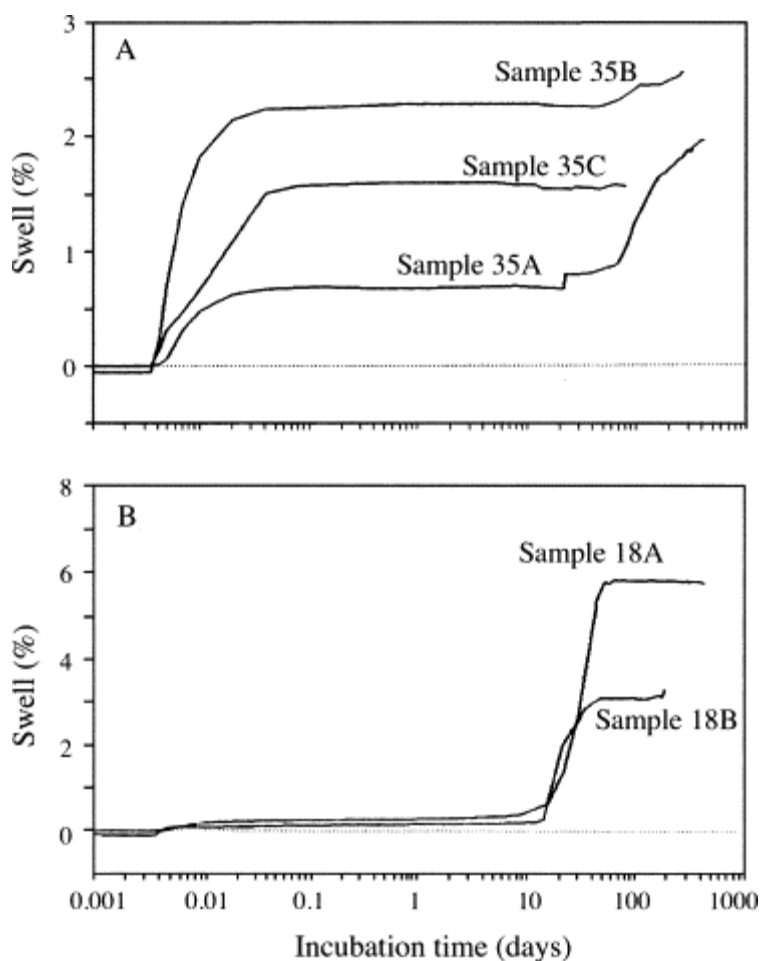
Rok	2020	2025	2030	2050
Studie 1	17,3	15,2	11,7	0,0
Studie 2	13,1	10,2	7,8	4,6

Tab. 7. Prognóza produkce energosádrovce v Německu do budoucna podle dvou studií. 1) BMU Lead study 2012, 2) BMWI Energy Reference Prognosis 2014. Produkce je udávána v milionech tun za rok (údaje převzaty z Demmicha 2015).

	2020	2030	2040	2050
BMU Lead study 2012	3,9	2,2	1,1	0,3
BMW Energy Reference Prognosis 2014	7	6,7	4,3	2,2

V České republice sice zatím není přesně dáno, kdy k útlumu uhelných elektráren dojde, ale jako střednědobá varianta je uváděno rozmezí let 2035-2045. Proto lze předpokládat, že do tohoto období se udrží současné produkce 2-2,5 mil. t energosádrovce ročně, což při nejnižším možném dohadu znamená kumulativní produkci 30 mil. t. Vzhledem k roční spotřebě kolem 400-500 tis. t by toto množství pokrylo spotřebu na 60-70 let, aniž by bylo nutné navýšit těžbu přírodního sádrovce. Aby mohlo dojít k plnému využití vyprodukovaného množství energosádrovce (za předpokladu splnění kvalitativních požadavků), bylo by vysoce žádoucí se zaměřit na nalezení vhodného způsobu dlouhodobého skládkování. Jedině tak by byla zajištěna potřebná surovina pro výrobu sádrokartonových výrobků a pro cementářských průmysl, v kterém není nahraditelná jinými hmotami (Harben 2002).

Velkoobjemovému dlouhodobému skladování energosádrovce však brání některé nepříznivé geotechnické vlastnosti, mezi které patří objemová stálost. U některých typů energosádrovce (dle odsiřovací technologie) přitom bylo prokázáno značné opožděné bobtnání (Obr. 16), způsobené vysoce alkalickým prostředím, v kterém reaguje sádrovec s portlanditem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na ettringit (Bingham et al. 2005).



Obr. 16. Příklad opožděného bobtnání různých typů energosádrovce z důvodu tvorby ettringitu (převzato z Bingham et al. 2005).

Pokud dojde v příštích desetiletích v rámci celé Evropy k prudkému snížení produkce energosádrovce, a tento propad nebude nahrazen obnovením těžby přírodních zdrojů sádrovce, nezbude nic jiného než nahradit výpadek dovozem energosádrovce ze zemí, v nichž k útlumu uhlénohornictví a spalování uhlí v elektrárnách v nejbližších desetiletích nedojde, což se týká zejména největších asijských států – Číny a Indie. V tomto případě by se však mohly neúměrně zvýšit dopady na životní prostředí kvůli vysoké dopravní zátěži.

5. Závěr

Energosádrovec se v posledních 50 letech stal často plnohodnotnou náhražkou přírodního sádrovce. Energosádrovec je řazen do skupiny vedlejších energetických produktů. Vzniká jako produkt odsíření spalin tepelných elektráren spalujících uhlí s určitým podílem síry (sulfidů).

Energosádrovec má řadu příznivých vlastností, kvůli kterým nalézá největší využití v oblasti výroby stavebních hmot (regulátor tuhnutí cementu) a stavebních dílců (sádrokartonové výrobky). Mimo to se používá v zemědělství pro zlepšení kvality některých půd, byť je třeba dávat pozor na obsah některých stopových prvků či toxických kovů, které se během procesu odsířování zachytí ve výsledném produktu. Do budoucna se uvažuje i o dalších možnostech využití sádrovce např. při získávání některých hnojiv, chemických prvků (např. elementární síry či selenu) nebo sloučenin (kyselina sírová).

I když je výroba energosádrovce uváděna jako příkladný příspěvek při řešení problematiky znečištění atmosféry průmyslovou činností, ani produkce energosádrovce není sama o sobě „čistou“, bezodpadovou technologií. Při výrobě určitého množství energosádrovce se spotřebuje přibližně stejné množství vysokoprocentního vápence. Při chemické reakce s kouřovými zplodinami a rozkladu uhličitany (resp. jeho přeměněn na siřičitan a poté síran) se do ovzduší uvolňuje značné množství CO_2 , které v případě neregenerativního procesu není zpětně zachyceno. Materiálově zápornou bilanci též zvyšuje skutečnost, že zdaleka ne všechen vyrobený energosádrovec je využit (nebo ho lze využít).

V podmínkách České republiky se roční produkce energosádrovce pohybuje v rozmezí 2-2,5 mil. t ročně, ale využito (tj. zhodnoceno ve výrobcích) je pouze asi 400 tis. t ročně. S ohledem na skutečnost, že současná úroveň roční produkce energosádrovce bude v České republice trvat minimálně dalších 15-25 let, bylo by vysoce žádoucí se zaměřit na větší využití tohoto produktu, či na nalezení možnosti jeho dlouhodobého skladování.

6. Literatura

- Ali K.K., Awad Y.Dh., 2015. Radiological assessment of Iraqi phosphate rock and phosphate fertilizers. *Arabian Journal of Geosciences* 8: 9481–9488.
- Bain R.J., 1990. Diagenetic, nonevaporative origin for gypsum. *Geology* 18(5): 447–450.
- Balat M., 2007. Influence of coal as an energy source on environmental pollution. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 29(7): 581–589.
- Beatty W.L., Schroeder K., Beatty C.L.K., 2012. Mineralogical associations of mercury in FGD products. *Energy & Fuels* 26(6): 3399–3406.
- Bigham J.M., Kost D.A., Stehouwer R.C., Beeghly J.H., Fowler R., Traina S.J., Wolfe W.E., Dick W.A., 2005. Mineralogical and engineering characteristics of dry flue gas desulfurization products. *Fuel* 84(14–15): 1839–1848.
- Billo S.M., 1987. Petrology and kinetics of gypsum-anhydrite transitions. *Journal of Petroleum Geology* 10: 73–85.
- Biondo S.J., Marten J.C., 1977. History of flue-gas desulfurization systems since 1850. Research, development, and demonstration. *Journal of the Air Pollution Control Association* 27(10): 948–961.
- Bryant R.B., Buda A.R., Kleinman P.J., Church C.D., Saporito L.S., Folmar G.J., Bose S., Allen A.L., 2012. Using flue gas desulfurization gypsum to remove dissolved phosphorus from agricultural drainage waters. *Journal of Environmental Quality* 41(3): 664–671.
- Caillahua M.C., Moura F.J., 2018. Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement. *Journal of Materials Research and Technology* 7(2): 190–197.
- Claissie P.A., Ganjian E., 2006. Gypsum: prospects for recycling. *Proceedings of the ICE - Construction Materials* 159(1): 3–4.
- Clark R.B., Ritchey K.D., Baligar V.C., 2001. Benefits and constraints for use of FGD products on agricultural land. *Fuel* 80(6): 821–828.
- Conley R.F., Bundy W.M., 1958. Mechanism of gypsification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 15: 57–72.
- Córdoba P., 2015. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel* 144: 274–286.
- Córdoba P., Ochoa-Gonzalez R., Font O., Izquierdo M., Querol X., Leiva C., López-Antón M.A., Díaz-Somoano M., Martínez-Tarazona R., Fernandez C., Tomás A., 2012. Partitioning of trace inorganic elements in a coal-fired power plant equipped with a wet flue gas desulphurisation system. *Fuel* 92(1): 145–157.
- Cordoba P., Staicu L.C., 2018. Flue gas desulfurization effluents: An unexploited selenium resource. *Fuel* 223: 268–276.
- Crangle R.D., 2018. Gypsum. In: *2016 Minerals Yearbook – Metals and Minerals*. U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey, Reston, 11 str.
- ČSN 72 1206, 1973. Sádrovec a anhydrit jako přísada do cementu.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., 1992. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman, London, 528 str.
- del Valle-Zermeño R., Formosa J., Chimenos J.M., 2015. Wet flue gas desulfurization using alkaline agents. *Reviews in Chemical Engineering* 31(4): 303–327.

- DeMaio M., McHale K., Lenhart M., Garland J., McIlvaine C., Rhode M., 2012. Plaster: our orthopaedic heritage: AAOS exhibit selection. *The Journal of Bone and Joint Surgery* 94(20), e152.
- Demmich J., 2015. The Future of FGD Gypsum in Europe. 25th. ASHTRANS EUROPE 2015 7–8 September Copenhagen.
- DeSutter T.M., Cihacek L.J., Rahman S., 2014. Application of flue gas desulfurization gypsum and its impact on wheat grain and soil chemistry. *Journal of Environmental Quality* 43(1): 303–311.
- Deuster E.V., Mensing A., Jiang M.X., Majdeski H., 1994. Cleaning of flue gas from solid waste incinerator plants by wet/semi-dry process. *Environmental progress* 13(2): 149–153.
- Dias N.M.P., Caires E.F., Pires L.F., Bacchi M.A., Fernandes E.A.N., 2010. Radiological impact of phosphogypsum surface application in a no-till system in Southern Brazil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 45: 1456–1464.
- Dueñas C., Fernández M.C., Cañete S., Pérez M., 2010. Radiological impacts of natural radioactivity from phosphogypsum piles in Huelva (Spain). *Radiation Measurements* 45(2): 242–246.
- Ellison W., Hammer E., 1988. FGD-gypsum use penetrates US wallboard industry. *Power* 132(2): 29–34.
- Folek S., Walawska B., Wilczek B., Mićkiewicz J., 2011. Use of phosphogypsum in road construction. *Polish Journal of Chemical Technology* 13(2): 18–22.
- Fořt J., Černý R., 2018. Carbon footprint analysis of calcined gypsum production in the Czech Republic. *Journal of Cleaner Production* 177: 795–802.
- Fu B., Liu G., Mian M.M., Sun M., Wu D., 2019. Characteristics and speciation of heavy metals in fly ash and FGD gypsum from Chinese coal-fired power plants. *Fuel* 251: 593–602.
- Galdenzi S., Maruoka T., 2003. Gypsum deposits in the Frasassi Caves, central Italy. *Journal of Cave and Karst Studies* 65(2): 111–125.
- Gapper C., Orton J., 2011. Plaster, stucco and stuccoes. *Journal of Architectural Conservation* 17(3): 7–22.
- Grammatikakis G., Demadis K.D., Melessanaki K., Pouli P., 2015. Laser-assisted removal of dark cement crusts from mineral gypsum (selenite) architectural elements of peripheral monuments at Knossos. *Studies in Conservation* 60(sup1): S3–S11.
- Grossi C.M., Brimblecombe P., 2002. The effect of atmospheric pollution on building materials. *Journal de Physique IV (Proceedings)* 12(10): 197–210.
- gyu Lee M., Jang Y.N., won Ryu K., Kim W., Bang J.H., 2012. Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO₂ sequestration. *Energy* 47(1): 370–377.
- Hamm H., Kersten H.J., Hueller R., 2004. 25 years experience gained in the European Gypsum Industry with the use of FGD gypsum. *Cement International* 2(4): 92–102.
- Hansen B.B., Kiil S., 2012. Investigation of parameters affecting gypsum dewatering properties in a wet flue gas desulphurization pilot plant. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(30): 10100–10107.
- Harben P.W., 1991. FGD and chemical gypsum—waste product or commercial resource? *Industrial Minerals* 286: 47–49.
- Harben P.W., 2002. *The Industrial Minerals HandyBook. A Guide to Markets, Specifications and Prices*. 4th ed., Industrial Minerals International, Surrey, 412 str.

- Harben P.W., Kužvart M., 1996. *Industrial Minerals. A Global Geology*. Industrial Minerals International, Surrey, 462 str.
- Hernigou P., 2016. Plaster of Paris: the orthopaedic surgeon heritage. *International Orthopaedics* 40(8): 1767–1779.
- Chlouveraki S., Lugli S., 2009. Gypsum: a jewel in Minoan palatial architecture; identification and characterization of its varieties. *ASMOSIA VII. BCH Suppl.* 51: 657–668.
- Chou M.I.M., Bruinius J.A., Benig V., Chou S.F.J., Carty R.H., 2005. Producing ammonium sulfate from flue gas desulfurization by-products. *Energy Sources* 27(11): 1061–1071.
- Kairies C.L., Schroeder K.T., Cardone C.R., 2006. Mercury in gypsum produced from flue gas desulfurization. *Fuel* 85(17-18): 2530–2536.
- Kalyoncu R.S., 2000. Coal combustion products. In: *Minerals Yearbook. Metals and Minerals 1998*. U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey, Reston, 19 str.
- Karatepe N., 2000. A comparison of flue gas desulfurization processes. *Energy Sources* 22(3): 197–206.
- Karni J., Karni E.Y., 1995. Gypsum in construction: origin and properties. *Materials and Structures* 28(2): 92–100.
- Kaufman E.N., Little M.H., Selvaraj P.T., 1996. Recycling of FGD gypsum to calcium carbonate and elemental sulfur using mixed sulfate-reducing bacteria with sewage digest as a carbon source. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology* 66(4): 365–374.
- Kebel H.L., 1994. Construction Uses. Gypsum Plasters and Wallboards. In: Carr D.D. (ed.) *Industrial Minerals and Rocks*. 6. vyd., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton (CO), str. 325–336.
- Keith T.E., Casadevall T.J., Johnston D.A., 1981. Fumarole encrustations: occurrence, mineralogy, and chemistry. *US Geological Survey Professional Paper* 1250: 239–250.
- King K.W., Williams M.R., Dick W.A., LaBarge G.A., 2016. Decreasing phosphorus loss in tile-drained landscapes using flue gas desulfurization gypsum. *Journal of Environmental Quality* 45(5): 1722–1730.
- Klimont Z., Smith S.J., Cofala J., 2013. The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environmental Research Letters* 8(1): 014003.
- Koukouzas N., Vasilatos C., 2008. Mineralogical and chemical properties of FGD gypsum from Florina, Greece. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83(1): 20–26.
- Kubica B., 1994. Metasomatism of Badenian sulphates of the Carpathian Foredeep and its palaeogeographic conditions. *Geological Quarterly* 38(3): 395–414.
- Kurdowski W., 2014. *Cement and concrete chemistry*. Springer, Dordrecht, 699 str.
- La Spina V., Grau Giménez C.J., 2020. Uses of gypsum in Spanish architectural heritage: Typologies and some unique construction techniques. *International Journal of Architectural Heritage* 14(2): 176–195.
- Leiva C., Arenas C.G., Vilches L.F., Vale J., Gimenez A., Ballesteros J.C., Fernández-Pereira C., 2010. Use of FGD gypsum in fire resistant panels. *Waste Management* 30(6): 1123–1129.
- Levey M., 1958. Gypsum, salt and soda in ancient Mesopotamian chemical technology. *Isis* 49(3): 336–342.

- Liu Q., Veeramasesaneni S., Dichter S., 2003. A review of the various applications of gypsum fillers. In: Kellar J.J., Herpfer M.A., Moudgil (eds.) *Functional Fillers and Nanoscale Minerals*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton (CO), str. 261–267.
- Liu X., Wang S., Zhang L., Wu Y., Duan L., Hao J., 2013. Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China. *Fuel* 111: 621–627.
- Liu F., Zhang Q., Tong D., Zheng B., Li M., Huo H., He K.B., 2015. High-resolution inventory of technologies, activities, and emissions of coal-fired power plants in China from 1990 to 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15(23): 13299–13317.
- Lu Z., Streets D.G., Zhang Q., Wang S., Carmichael G.R., Cheng Y.F., Wei C., Chin M., Diehl T., Tan Q., 2010. Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000. *Atmospheric Chemistry & Physics* 10(13): 6311–6331.
- Lu Z., Zhang Q., Streets D.G., 2011. Sulfur dioxide and primary carbonaceous aerosol emissions in China and India, 1996–2010. *Atmospheric Chemistry & Physics* 11(18): 9839–9864.
- Mátl V., 1983. Sádovec. In: Kužvart M. (ed.) *Ložiska nerudných surovin ČSR*. Universita Karlova, Praha, str. 280–289 str.
- Mátl V., 1992. Sádovec. In: Kužvart M. (ed.) *Ložiska nerudných surovin ČR II*. Universita Karlova, Praha, str. 292–293 str.
- Murray R.C., 1964. Origin and diagenesis of gypsum and anhydrite. *Journal of Sedimentary Research* 34(3): 512–523.
- Nissenbaum A., Nathan Y., Sass E., 1977. Contact metasomatism in a Neogene evaporitic sequence of the central Jordan Valley—northern Israel. *Mineralogical Magazine* 41(318): 233–238.
- Pandey R.A., Biswas R., Chakrabarti T., Devotta S., 2005. Flue gas desulfurization: physicochemical and biotechnological approaches. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35(6): 571–622.
- Papastefanou C., Stoulos S., Ioannidou A., Manolopoulou M., 2006. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. *Journal of Environmental Radioactivity* 89: 188–198.
- Polák A., 1965. *Nerudné nerostné suroviny*. Ústřední ústav geologický, Praha, 228 str.
- Raoufi M., Abedtash H., Mohagheghzadeh A., 2017. The historical background of plaster cast. *Archives of Iranian Medicine* 20(7): 461–464.
- Rich J.C., 1988. *The materials and methods of sculpture*. Dover Publications, Inc., New York, 421 str.
- Rivero A.J., Sathre R., Navarro J.G., 2016. Life cycle energy and material flow implications of gypsum plasterboard recycling in the European Union. *Resources, Conservation and Recycling* 108: 171–181.
- Rosenberg H.S., 1986. Byproduct gypsum from flue gas desulfurization processes. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 25(2): 348–355.
- Rutherford P.M., Dudas M.J., Samek R.A., 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. *Science of the Total Environment* 149(1–2): 1–38.
- Saadaoui E., Ghazel N., Ben Romdhane C., Massoudi N., 2017. Phosphogypsum: potential uses and problems—a review. *International Journal of Environmental Studies* 74(4): 558–567.
- Sharpe R., Cork G., 2006. Gypsum and Anhydrite. In: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.) *Industrial Minerals and Rocks. Commodities, Markets, and Uses*. 7. vyd., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton (CO), str. 519–540.

- Smith S.J., van Aardenne J., Klimont Z., Andres R.J., Volke A., Delgado Arias S., 2011. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11(3): 1101–1116.
- Sokol P., Donát P., Snop R., Snopová Z., 2018a. Vedlejší energetické produkty. In: Analýza současného stavu vybraných komodit druhotných surovin a jejich zdrojů včetně vize daného odvětví. Podklad pro aktualizaci Politiky druhotných surovin České republiky. Ministerstvo průmyslu a obchodu, Praha, str. 95–127.
- Sokol P., Donát P., Snop R., Snopová Z., 2018b. Vedlejší energetické produkty. In: Aktualizace Politiky druhotných surovin České republiky pro období 2019–2022. Ministerstvo průmyslu a obchodu, Praha, str. 38–39.
- Song K., Jang Y.N., Kim W., Lee M.G., Shin D., Bang J.H., Jeon C.W., Chae S.C., 2012. Precipitation of calcium carbonate during direct aqueous carbonation of flue gas desulfurization gypsum. *Chemical Engineering Journal* 213: 251–258.
- Srivastava R.K., Jozewicz W., 2001. Flue gas desulfurization: the state of the art. *Journal of the Air & Waste Management Association* 51(12): 1676–1688.
- Srivastava R.K., Jozewicz W., Singer C., 2001. SO₂ scrubbing technologies: a review. *Environmental Progress* 20(4): 219–228.
- Starý J., Sitenský I., Mašek D., Hodková T., Vaněček M., Novák J., Kavina P., 2019. *Surovinové zdroje České republiky. Nerostné suroviny ročenka 2019*. Česká geologická služba, Praha, 378 str.
- Stoops G., Tsatskin A., Canti M.G., 2017. Gypsic mortars and plasters. In: Nicosia C., Stoops G. (eds.) *Archaeological Soil and Sediment Micromorphology*. John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken, str. 201–204.
- Stout W.L., Sharpley A.N., Gburek W.J., Pionke H.B., 1999. Reducing phosphorus export from croplands with FBC fly ash and FGD gypsum. *Fuel* 78(2): 175–178.
- Stout W.L., Sharpley A.N., Weaver S.R., 2003. Effect of amending high phosphorus soils with flue-gas desulfurization gypsum on plant uptake and soil fractions of phosphorus. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 67(1): 21–29.
- Sun M., Hou J., Cheng G., Baig S.A., Tan L., Xu X., 2014. The relationship between speciation and release ability of mercury in flue gas desulfurization (FGD) gypsum. *Fuel* 125: 66–72.
- Szostakowski B., Smitham P., Khan W.S., 2017. Plaster of Paris—short history of casting and injured limb immobilization. *The Open Orthopaedics Journal* 11: 291.
- Taha R., Seals R., Tittlebaum M., Saylak D., 1995. Environmental characteristics of by-product gypsum. *Transportation Research Record* 1486(10): 21–26.
- Taylor H.F.W., 1997. *Cement chemistry*. Thomas Telford, London, 399 str.
- Taylor M., Rubin E., Hounshell D., 2005. Regulation as the mother of innovation—The case of SO₂ control. *Law & Policy* 27(2): 348–378.
- Truman C.C., Nuti R.C., Truman L.R., Dean J.D., 2010. Feasibility of using FGD gypsum to conserve water and reduce erosion from an agricultural soil in Georgia. *Catena* 81(3): 234–239.
- Trusell F., Diehl H., 1963. Efficiency of chemical desiccants. *Analytical Chemistry* 35(6): 674–677.
- Tuncan M., Tuncan A., Koyuncu H., 1997. Stabilization of petroleum contaminated drilling wastes by additives. In: The Seventh International Offshore and Polar Engineering Conference. 25–30 May 1997, Honolulu, Hawaii, USA
- U.S. Geological Survey, 2020. *Mineral commodity summaries 2020*. U.S. Geological Survey, Reston (VI), 200 str., <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.

Vejvoda J., Buryan P., Svrček P., 1998. Odsiřování spalin v České republice. *Acta Montanistica Slovaca* 3(3): 262–266.

Wang S.J., Chen Q., Li Y., Zhuo Y.Q., Xu L.Z., 2017. Research on saline-alkali soil amelioration with FGD gypsum. *Resources, Conservation and Recycling* 121: 82–92.

Warren J.K., 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, Berlin, 1035 str.

Watts D.B., Dick W.A., 2014. Sustainable uses of FGD gypsum in agricultural systems: Introduction. *Journal of Environmental Quality* 43(1): 246–252.

Wirsching F., Hüller R., Olejnik R., 1994. FGD gypsum definitions and legislation in the European Communities, in the OECD and in Germany. *Studies in Environmental Science* 60: 205–216.

Wright G.R.H., 2005. *Ancient Building Technology. Vol. 2: Materials*. Brill, Leiden, 316 str.